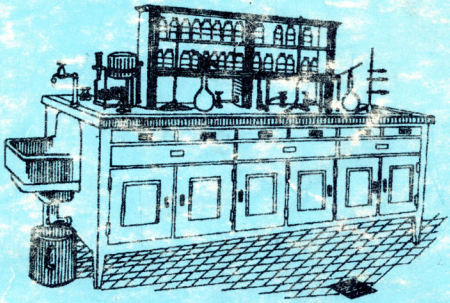
ION GĂNESCU OLIMPIA RUSU

LIVIU CHIRIGIU

LUCRĂRI DE LABORATOR DE CHIMIE GENERALĂ



CHIMENERG - CRAIOVA
1995

ION GĂNESCU *OLIMPIA RUSU*

LIVIU CHIRIGIU

LUCRĂRI DE LABORATOR DE CHIMIE GENERALĂ

CHIMENERG - CRAIOVA
1995

PREFAȚĂ

Manualul de ***"Lucrări de laborator de chimie generală"*** *se adresează studenților anului I de la facultățile cu profil chimic sau nechimic ce au în program cursul de chimie generală. Acest manual este util și elevilor din învățământul liceal cu scopul formării deprinderilor și priceperilor acestora, familiarizarea lor cu unele experiențe care completează cunoștințele de chimie generală.*

Manualul se mai adresează și lucrătorilor din laboratoarele uzinale și de cercetare constituind un îndreptar practic cu privire la dotarea laboratoarelor de chimie, a manipulării și exploatării corecte a diferitelor instalații și ustensile.

După ce se refac prezentarea laboratorului de chimie, a regulilor de laborator și a modului de organizare a acestuia, autorii fac o prezentare amănunțită a principalelor ustensile de laborator și a operațiilor curente necesare efectuării lucrărilor practice.

În partea a doua a prezentului manual, autorii inserează lucrările practice de chimie generală, în concordanță cu noțiunile prezentate la curs. Este vorba de fenomenele fizice și chimice, analiza și sinteza chimica, verificarea legilor fundamentale ale chimiei etc.

Capitolul care se referă la soluțiile de electroliți și la soluțiile coloidale vine să completeze cunoștințele dobândite la curs, fiind însoțit de o serie de calcule cantitative, cu scopul lărgirii orizontului din domeniul chimiei generale. Fiecare lucrare de laborator este însoțită de noțiuni teoretice, întrebări recapitulative și probleme referitoare la capitolele respective, care se găsesc inserate la sfârșitul manualului.

În acest manual de laborator autorii încearcă să familiarizeze studenții și elevii cu alegerea aparaturii și instalației adecvate pentru fiecare lucrare ce trebuie executată, asigurarea condițiilor optime pentru desfășurarea fiecărei lucrări în funcție de gradul de dotare a laboratorului.

Manualul mai constituie și un îndrumător cu scopul asigurării unor condiții de confort igienico-sanitare necesare desfășurării în bune condițiuni a lucrărilor de laborator.

La redactarea acestui îndrumător de lucrări practice de chimie generală autorii au ținut seama și de experiența altor colective din principalele centre universitare din țară.

Dorim să mulțumim anticipat colegilor și studenților din principalele noastre centre universitare, pentru eventualele observații pe care ni le vor trimite, în vederea îmbunătățirii acestui manual care apare într-o primă ediție.

Autorii

CUPRINS

Partea I

1. LABORATORUL DE CHIMIE 9

2. REGULI DE LABORATOR 11

3. MODUL DE ORGANIZARE ŞI DOTAREA LABORATORULUI De CHIMIE 13
3.1. Instalaţia de apă 13
3.2. Instalaţia de canalizare 13
3.3. Instalaţia electrică de lumină şi forţă 13
3.4. Instalaţia de gaze 14
3.5. Instalaţia de aerisire 14
3.6. Instalaţia de vid 15
3.7. Instalaţia de aer comprimat 15
3.8. Mobilierul de laborator 15
3.8.1. Masa de laborator 15
3.8.2. Nişa de laborator 16
3.8.3. Dulapurile, rafturile şi etajerele 17
3.8.4. Scaunele sau taburetele 17
3.8.5. Surse de încălzire în laboratorul de chimie 18

4. VASE ŞI USTENSILE DE LABORATOR NECESARE LUCRĂRILOR PRACTICE 19
A. Vase de sticlă uzuale şi negradate 20
B. Vase de sticlă gradate 26
C. Vase şi ustensile de porţelan 28
D. Ustensile din lemn 29
E. Ustensile şi aparate din metal de uz general sau special 31
F. Ustensile de plută sau cauciuc 35

5. PRELUCRAREA STICLEI ȘI A DOPURILOR DE CAUCIUC SAU DE PLUTĂ 35

6. SEPARAREA COMPONENȚILOR DINTR-UN AMESTEC ETEROGEN 41
6.1. Separarea componentelor dintr-un amestec eterogen solid-solid 42
6.1.1. Trierea grosieră 42
6.1.2. Vânturarea sau cernerea 42
6.1.3. Procedeul hidraulic (levigația) 42
6.1.4. Procedeul magnetic 43
6.1.5. Dizolvarea selectivă 43
6.1.6. Cristalizarea fracționată 43
6.1.7. Sublimarea 44
6.2. Separarea componenților dintr-un amestec eterogen solid -lichid 45
6.2.1. Sedimentarea și decantarea 45
6.2.2. Filtrarea 45
6.2.3. Centrifugarea 50
6.3. Separarea componenților dintr-un amestec eterogen lichid - lichid 50
6.4. Separarea componenților dintr-un amestec omogen 51
6.4.1. Separarea componentelor dintr-un amestec omogen solid 51
6.4.2. Separarea componentelor dintr-un amestec omogen lichid 51
6.4.3. Distilarea în vid 55
6.4.4. Antrenarea cu vapori de apă 56
6.4.5. Extractia cu solvenți selectivi 57

7. PRINCIPALELE OPERAȚII CURENTE DE LABORATOR 59
7.1. Spălarea și uscarea ustensilelor de laborator 59
7.2. Fărâmitarea substantelor solide (mărunțirea) și sortarea 60
7.3. Uscarea substanțelor solide mărunțite și sortate 63
7.4. Determinarea umidității substanțelor solide 64
7.5. Cântărirea 65
7.6. Dizolvarea și dezagregarea 70
7.7. Prepararea (obținerea) soluțiilor 80

Partea a II-a

Lucrări practice de chimie generală

1. FENOMENUL FIZIC ŞI FENOMENUL CHIMIC 103

2. ANALIZA ŞI SINTEZA CHIMICĂ 106
   2.1. Descompunerea chimică cu ajutorul căldurii 106
   2.2. Descompunerea chimică cu ajutorul curentului electric 107
   2.3. Sinteza chimică 111

3. VERIFICAREA LEGILOR FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI 113
   3.1. Legea conservării masei 113
   3.2. Legea proporţiilor definite 115
   3.3. Legea proporţiilor multiple 117
   3.4. Legea proporţiilor echivalente 118

4. DETERMINAREA MASEI MOLECULARE 122

5. DETERMINAREA FORMULEI CHIMICE 126

6. VERIFICAREA UNOR LEGI GENERALE ALE SOLUŢIILOR 130
   6.1. Difuziunea 130
   6.2. Osmoza şi presiunea osmotică 131

7. SOLUŢII COLOIDALE 142
   7.1. Prepararea solutiilor coloidale pe cale fizică 143
   7.2. Prepararea unor soluţii coloidale pe cale chimică 144
      a) Prepararea unei soluţii coloidale de sulf 144
      b) Prepararea unei soluţii coloidale de AgCl 144
      c) Prepararea unei solutii coloidale de $Fe(OH)_3$ 144
      d) Prepararea unei soluţii coloidale de As_2S_3 145
   7.3. Cercetarea unor proprietăţi ale soluţiilor coloidale 145
      7.3.1. Coagularea 145
      7.3.2. Fenomenul Tyndall 146

8. SOLUȚII DE ELECTROLIȚI 146
a) electroliți tari 148
b) electroliți de tărie mijlocie 148
c) electroliți slabi 148
8.1. Culoarea ionilor în soluție 151
8.2. Deplasarea ionilor prin soluția de electroliți 153
8.3. Dependența conductibilității de concentrația electrolitului 156
8.4. Dependența conductibilității de natura electrolitului 156
8.5. Tipuri de reacții în soluțiile de electroliți 156
8.5.1. Reacții cu formare de precipitate 156
8.5.2. Reacții cu formare de combinații puțin disociate 157
8.5.3. Reacții care au loc cu degajarea unui gaz 158
8.5.4. Reacții cu formare de complecși 159
8.5.5. Reacții redox 160
8.5.6. Reacții de dismutație 163
8.5.7. Reacții induse 165

9. VITEZA DE REACȚIE 167

10. ECHILIBRUL CHIMIC 170

11. PROBLEME 173

12. BIBLIOGRAFIE 229

PARTEA I

1. LABORATORUL DE CHIMIE

Se știe că locul de muncă al chimistului este laboratorul chimic. Dacă ținem seama de destinația lor, laboratoarele chimice sunt de mai multe feluri:

- laboratoare destinate pentru analize chimice;
- laboratoare destinate pentru anumite încercări fizice și fizico-mecanice;
- laboratoare de cercetări.

Pe lângă aceste tipuri de laboratoare mai întâlnim și laboratoare cu destinație specială cum sunt laboratoarele din școli, spitale, uzine siderurgice și metalurgice, ferme agricole etc. Laboratoarele uzinale sunt și ele la rândul lor de două feluri:

- **laboratoare centrale** care sunt destinate analizei și cercetării materiilor prime, a produselor finite și alte forme de cercetare fundamentală cu specific uzinal;

- **laboratoare de secție** în care se fac analize curente în vederea urmăririi calității unor intermediari și puritatea acestora dintr-un flux tehnologic.

Orice laborator chimic trebuie bine aranjat, bine utilat și deservit de un personal calificat, deoarece efectuarea corectă și la timp a unor analize, duce la evitarea introducerii în procesul de fabricație a unor materii prime necorespunzătoare, și livrarea unor produse finite de calitate inferioară.

Dar, indiferent de destinație, laboratorul trebuie să fie spațios, bine luminat, bine aerisit, să dispună de un mobilier

adecvat și să fie bine dotat cu reactivi, aparatură și alte utilaje. Ele trebuie să dispună de o serie de încăperi și anume:

- laboratorul propriu-zis (sala de lucru) [fig.1];

Fig. 1.
Vedere de ansamblu a laboratorului.

- depozitul (magazia) pentru reactivi, sticlărie, aparatură, și alte materiale;

- o sală de balanțe (tehnice și de precizie);

- o cameră pentru pregătirea apei distilate și a altor gaze uzuale (H_2S, CO_2, Cl_2 etc.);

- o cameră destinată aparaturii fizico - chimice (polarograf, cromatograf, spectrofotometru);

- o cameră destinată pentru bibliotecă (cărți, reviste și alte surse de informare științifică);

- biroul șefului de laborator (al inginerului sau chimistului) dotat cu o instalație modernă interfonică în vederea urmăririi și centralizării analizelor efectuate în laboratorul de secție.

De obicei clădirea laboratorului chimic este construită departe de sursele de praf, zgomote și trepidații, iar în caz de accidente, pentru evacuarea rapidă a personalului de laborator.

Încăperea laboratorului este prevăzută cu două uşi care se deschid în afară.

Uşile şi ferestrele trebuie să fie cât mai mari şi de regulă executate din metal.

Zidurile sălii de laborator după tencuire se vopsesc în ulei cu scopul de a nu permite adsorbţia unor vapori sau gaze nocive dar mai cu seamă pentru o mai bună şi uşoară întreţinere a curăţeniei.

Mai precizăm că magazia destinată reactivilor şi altor materiale trebuie să fie ferită de curenţi, radiaţii solare şi să păstreze o temperatură cât mai constantă. Ea trebuie amplasată în afară clădirii laboratorului.

2. REGULI DE LABORATOR ŞI DE PREVENIRE A ACCIDENTELOR

Pentru ca experienţele de chimie să reuşească fără să se întâmple accidente, trebuie să ţinem seama în primul rând de proprietăţile substanţelor cu care lucrăm şi în al doilea rând de modul cum funcţionează aparatele pe care le folosim la efectuarea unor experienţe.

Dacă nu cunoaştem proprietăţile substanţelor, este necesar ca experienţa să fie făcută cu cantităţi foarte mici, iar înainte de a începe o experienţă este absolut necesar să încercăm în prealabil şi funcţionarea aparatelor.

Pentru reuşita experienţelor de laborator trebuie respectate următoarele reguli:

a) Vasele de laborator cu care se lucrează să fie perfect spălate (de preferinţă cu amestec cromic).

b) Sticlele cu reactivi să nu fie lăsate deschise pe mese şi să nu se amestece dopurile unele de la altele.

c) Fiecare sticlă de reactivi să poarte o etichetă pe care să fie trecută corect formula substanţei conţinute.

d) Atunci când se toarnă reactivi din sticle, să nu se prelingă peste etichete, distrugându-le și făcând în felul acesta greu de citit numele reactivului.

e) Soluțiile și substanțele din laborator să nu fie niciodată gustate sau mirosite puternic, deoarece sunt puține din acelea care să nu fie toxice sau caustice.

f) Când se fac experiențe în eprubete, acestea nu trebuie îndreptate nici spre fața experimentatorului, dar nici spre fața vecinilor, ci întotdeauna în direcția în care nu se află nimeni.

g) Experiențele care se fac cu degajări de gaze toxice, urât mirositoare (CO, H_3As, H_2S, NO_2 etc.), se fac întotdeauna sub nișe, iar gazul care se degajă să nu fie mirosit.

h) Unele substanțe periculoase ca: P_4, metale alcaline, CS_2, benzină și alți solvenți inflamabili, să nu fie amestecate în lăzile cu gunoi, ci distruse imediat. De asemenea, când se lucrează cu cărbuni, aceștia, chiar dacă aparent sunt stinși, să nu fie puși la un loc în lada unde se găsesc și ceilalți cărbuni nefolosiți, pentru a evita posibilitatea de aprindere.

i) Nu se lasă niciodată becuri de gaze aprinse, sau robinete deschise. Întotdeauna, înainte de a părăsi laboratorul se controlează gazul și instalațiile de apă.

j) În timpul lucrului în laborator, nu se aruncă hârtii pe jos, la chiuvetele de apă, evitând înfundarea țevilor de canal; nu se aruncă la canal reactivi sau substanțe care să atace țevile de apă (mercur, acizii concentrați etc).

k) Înainte de plecarea din laborator se spală și se pun în ordine vasele cu care s-a lucrat, nelăsându-se materialul folosit pe mese, și nepunându-l în alt loc decât acela de unde a fost luat.

l) Pentru a preîntâmpina distrugerea hainelor prin stropire cu substanțe (cum sunt acizii tari, bazele tari, substanțele colorate), e recomandabil să avem un halat și să avem la îndemână o cârpă cu care să ne ștergem masa de lucru în caz că se varsă vreo substanță.

3. MODUL DE ORGANIZARE ȘI DOTARE AL LABORATORULUI CHIMIC

Orice laborator chimic modern trebuie să dispună de instalații de apă și canalizare, instalații electrice, instalații de gaze, instalații de aerisire, de aer comprimat și vid, precum și un mobilier adecvat în vederea desfășurării lucrărilor în bune condițiuni. Astfel:

3.1. Instalația de apă servește la aducerea apei proaspete. Ea este executată din țevi de plumb sau oțel zincat. Conductele de apă se montează de obicei subteran, în exterior și sub dușumele sau sub tencuială, în interior. Se recomandă ca țevile de apă să fie trase prin canale speciale. În felul acesta, prin simpla înlăturare a capacului care acoperă canalul se pot face reparațiile necesare, fără să se deterioreze zidul sau dușumeaua.

În ce privește chiuvetele, acestea trebuie confecționate din fontă sau alt material antiacid (gresie, faianță). Acestea sunt prevăzute cu 2 sau 4 robinete terminate cu racorduri cu filet. Acestea servesc la fixarea tuburilor de cauciuc ce conduc apa la diferite aparate (băi de apă, refrigerente).

3.2. Instalația de canalizare care servește la evacuarea apei murdare se execută din țevi de fontă, încastrate în tuburi de beton. Se impune ca țevile din instalațiile de apă și canalizare să fie perfect etanșate.

3.3. Instalația electrică de lumină și forță. În laboratorul chimic se folosește curent alternativ cu tensiunea de

120 V sau de 220 V (pentru iluminat) și de 380 V (pentru forță). Prizele și întrerupătoarele se montează în locuri ferite de umiditate și cât mai la îndemână. Tabloul de siguranțe trebuie așezat fie într-o încăpere specială, fie pe un hol și închis într-o cutie de lemn.

Iluminatul laboratorului se realizează fie prin intermediul ferestrelor (iluminare naturală), fie cu ajutorul corpurilor de iluminat (becuri, tuburi de neon etc.). Corpurile de iluminat trebuie amplasate în așa fel încât, fiecare loc de muncă să primească cât mai multă lumină. Este interzis să se lucreze în locuri slab iluminate, deoarece crește pericolul de accidente în manipularea reactivilor și aparatelor.

3.4. Instalația de gaze. În laboratorul chimic se face cu scopul aducerii gazului combustibil la locul de muncă. Această instalație este prevăzută cu ventile duble, cel de al doilea ventil fiind prevăzut cu un știut pentru montarea unui cauciuc al unui bec de gaz, astfel ca la o eventuală defecțiune, gazul să poată fi oprit ușor. Încălzirea laboratorului se face cu ajutorul caloriferului prin care circulă abur sau apă caldă. Trebuie evitată folosirea becului de gaz atunci când se lucrează cu solvenți și alte lichide volatile ușor inflamabile.

3.5. Instalația de aerisire a laboratorului chimic se poate realiza fie pe cale naturală (ferestre, uși), fie cu ajutorul coșurilor de aerisire speciale. Cel mai indicat sistem de aerisire este cel cu ajutorul instalațiilor mecanice cum ar fi de exemplu, exhaustorul, care elimină aerul viciat, sau ventilatoarele care introduc aerul proaspăt în laborator.

Astăzi laboratoarele moderne sunt dotate cu instalații de aerisire care odată cu aerisirea realizează și condiționarea aerului (reglează temperatura și umiditatea acestuia). Pe timp de iarnă, aerul proaspăt este preîncălzit cu ajutorul unui calorifer ajungând gata încălzit, iar pe timp de vară aerul este răcit cu ajutorul unor serpentine prin care circulă apă sau amoniac lichid.

Pentru eliminarea (aspirarea) aerului viciat din laborator s-au construit așa zisele ***guri de aerisire***. În aceste guri este montat un ventilator care este pus în legătură cu conducte largi din tablă. Mai precizăm că aerul viciat care trebuie evacuat din laborator în atmosferă nu trebuie să se facă decât în locuri necirculate.

3.6. Instalația de vid (pompe de vid) se întâlnește mai rar în laboratorul de chimie. Ea se folosește la filtrări sau distilări sub vid. Cea mai practică instalație de vid este ***trompa de vid***, care se montează la robinetul de apă și servește mai cu seamă în dozările gravimetrice rapide.

3.7. Instalația de aer comprimat din laboratorul chimic servește la uscarea rapidă a vaselor de laborator. Este vorba de unele becuri speciale numite suflătoare, care dau temperatură de până la 1200°C. Pentru obținerea aerului comprimat în laboratoarele uzinale se utilizează compresoare sau pompe speciale.

3.8. Mobilierul de laborator. Pentru desfășurarea lucrărilor de laborator în bune condițiuni, laboratorul chimic trebuie să dispună de un mobilier adecvat. Acest mobilier are în componența lui masa de laborator, nișa pentru efectuarea unor lucrări din care rezultă gaze toxice, dulapuri pentru păstrarea reactivilor, stative pentru sticlele cu reactivi, scaune (taburete) etc.

3.8.1. Masa de laborator este confecționată din lemn de esență tare sau beton a cărei față este acoperită de obicei cu plăci de cauciuc, material plastic, plăci de faianță sau gresie. Sub fața mesei sunt prevăzute sertare și dulapuri în care se păstrează diverse ustensile de laborator [fig. 2].

Deasupra mesei se montează etajere mici (stative), pe care se așează sticlele cu reactivii de lucru.

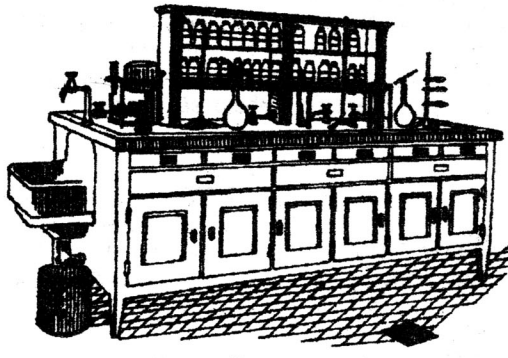


Fig. 2
Masa de laborator.

Orice masă de laborator trebuie să mai fie echipată cu instalații de apă și gaze, precum și instalații electrice, instalația de aer comprimat și vid. Mesele de lucru pot fi simple, când se lucrează pe o singură parte, sau duble, când se lucrează pe ambele părți. În general se preferă mese duble cu lungimea de circa 3 - 4 m, în funcție de mărimea laboratorului.

3.8.2. Nișa de laborator are forma unui dulap prevăzut cu 3 pereți din sticlă; peretele din față (cel de-al 4-lea) este mobil pentru a permite introducerea sau scoaterea diverselor materiale sau aparate. Nișa trebuie să fie racordată la sistemul de aerisire al laboratorului. Ea este prevăzută ca și masa de laborator, cu instalație de apă, gaze, lumină electrică etc., deoarece multe lucrări de laborator trebuie efectuate exclusiv sub nișă. Nișa trebuie să fie bine închisă, pentru ca gazele toxice care rezultă din anumite reacții (sinteze), să nu pătrundă în laborator.

Se recomandă ca introducerea și scoaterea materialelor din nișă să se facă în așa fel încât să nu se introducă capul sub nișă [fig. 3].

Fig. 3
Nișă de laborator.

3.8.3. Dulapurile, rafturile și etajerele fac parte din mobilierul laboratorului, deoarece în ele se păstrează în bune condițiuni reactivii, materialele și aparatura de laborator, dar mai ales substanțe care conțin metale prețioase precum și otrăvuri cum sunt cianurile, sărurile de arseniu, mercur etc. Aceste dulapuri sunt închise, iar cheia este păstrată de o singură persoană care răspunde de manipularea și consumarea lor la diverse lucrări. Restul de materiale (chimicale, sticlărie, aparatură etc.) se păstrează în dulapuri prevăzute cu rafturi însoțite de o fișă de inventar.

3.8.4. Scaunele sau taburetele. Scaunele sau taburetele completează mobilierul oricărui laborator chimic. Ele dau posibilitatea studenților și elevilor să poată lua notițe și însușirea referatului destinat lucrării de laborator. Scaunele și taburetele sunt confecționate din lemn, asigurându-se o bună mobilitate în efectuarea lucrărilor. Se recomandă ca taburetele să fie rotunde și puțin mai înalte decât scaunele obișnuite.

3.8.5. Surse de încălzire în laboratorul de chimie

Este bine știut că majoritatea proceselor chimice pot fi accelerate prin încălzire. În funcție de natura procesului studiat ca și de gradul de dotare al laboratorului, pentru încălzire se folosesc aparate electrice de cele mai diferite tipuri, becuri infraroșii, spirtiere și chiar pastile de metaldehidă.

Dar dintre toate sursele de încălzire menționate, în laboratorul chimic rămâne tot becul de gaz model Bunsen și model Teclu [fig. 4(a, b, c, d)].

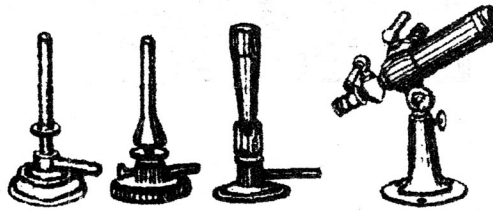


Fig. 4

a) bec Bunsen; b) bec Teciu; c) bec Meker; d) bec suflător.

Ele se montează prin intermediul unui tub de cauciuc la robinetul rețelei de gaz, iar cu ajutorul discului (3) de la becul Teclu sau al manșonului (3) de la becul Bunsen, se lasă aer în cantitatea dorită în vederea obținerii unei flăcări cât mai calde [fig. 4 (e)].

Fig. 4. (e

e) Flacăra becului de gaz.

Dacă intrarea aerului este oprită complet, flacăra gazului este luminoasă (de culoare galbenă) datorită arderii incomplete a gazului. Această flacără luminoasă se mai numeşte şi ***flacără reducătoare***, având un conţinut mare de carbon.

Aducând deasupra acestei flăcări un obiect metalic sau de porţelan, pe suprafaţa acestora se va depune funingine (negru de fum). Dacă se deschide treptat discul sau manşonul becului de gaz, în aşa fel încât să pătrundă aer, arderea se face complet, iar flacăra devine aproape incoloră. Această flacără incoloră se mai numeşte şi ***flacără oxidantă***. Cercetând această flacără oxidantă observăm 3 regiuni şi anume: una internă (a) cu temperatura până la 350°C, alta mijlocie (b) colorată în albastru deschis (cu temperatura de până la 500 - 520°C şi cealaltă externă (c) colorată în albastru (cu temperatura de 1540°C).

Dacă repetăm experienţa cu obiectul metalic sau de porţelan, se observă că pe acestea nu se mai depune funingine. Introducând apoi în flacăra oxidantă a becului de gaz un tub de sticlă, constatăm că la partea superioară a tubului gazul arde, iar pe măsură ce tubul se ridică încetul cu încetul, arderea încetează la capătul lui superior.

Tot aşa dacă introducem în diferite zone ale flăcării o sârmă de crom-nichel, al cărei capăt este sudat de un tub de sticlă, observăm că în zona cu temperatură de 500°C, sârma are o culoare roşie închisă, la 700°C va fi roşie, la 1100°C portocalie, iar la 1500°C albă.

4. VASE ŞI USTENSILE DE LABORATOR NECESARE EFECTUĂRII LUCRĂRILOR PRACTICE

Pentru efectuarea experienţelor de laborator sunt necesare diferite vase şi ustensile de sticlă, porţelan, lemn, metal sau combinate între ele. Vasele de sticlă pot fi gradate şi negradate după scopul urmărit.

A. Vase de sticlă uzuale negradate

Dintre vasele de sticlă uzuale negradate menționăm:

- **eprubete**: macro, semimicro sau micro, în funcție de cantitatea de substanță (soluție) luată în analiză [fig. 5];

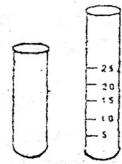
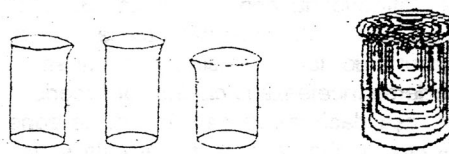


Fig. 5
Eprubete.

- **pahare model Berzelius** folosite pentru prepararea unor soluții, dezagregări, precipitări etc. [fig. 6 (a, b)]



a b

Fig. 6
Pahare Berzelius.

- **pahare model Erlenmayer** folosite în analiza volumetrică pentru titrări [fig. 7]

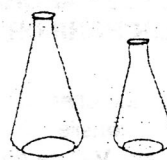


Fig. 7
Pahar Erlenmayer.

- **pahare conice** folosite în scopuri preparative [fig. 8];

Fig. 8

Pahar conic negradat sau gradat.

- **baloane** cu fund plat sau cu fund rotund, folosite ca piese de bază la realizarea unor aparate din sticlă pentru distilări, antrenări cu vapori de apă, aparatul Soxhlet, piseta pentru apă distilată etc. [fig. 9 (a, b)];

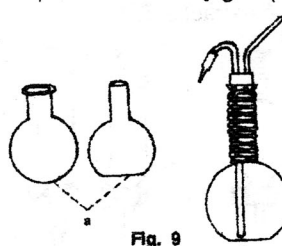


Fig. 9

Balon cu fund plat sau rotund (a), piseta (stropitorul) (b).

- **baloane** de diferite forme pentru distilări (Würtz și Klaisen) [fig. 10];

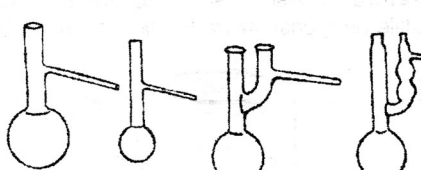


Fig. 10

Baloane pentru distilări (würtz și Klaisen).

- **pâlnii calitative și cantitative** folosite pentru filtrări [fig. 11];

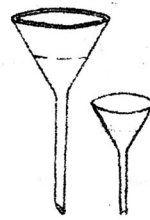


Fig. 11
Pâlnii calitative și cantitative.

- **pâlnii de separare** folosite în operațiile de extracție (concentrare prin extracție) [fig. 12];

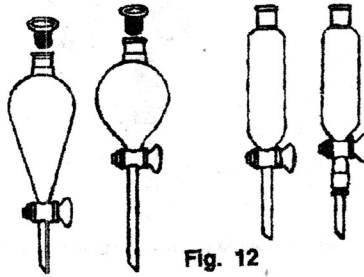


Fig. 12
Pâlnii de separare.

- **cristalizatorul** folosit în sintezele anorganice precum și în operațiile de recristalizare fracționată [fig. 13];

Fig. 13
Cristalizator.

- **vase** pentru spălarea gazelor [fig. 14 (a, b, c)];

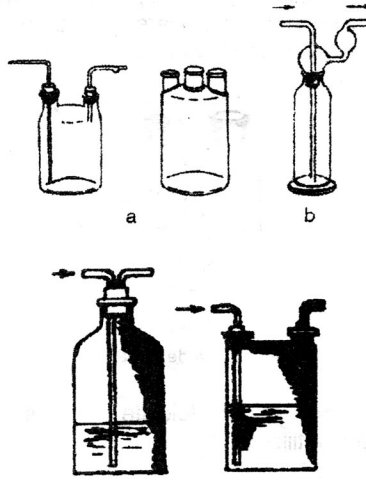


Fig.14

Vase pentru spălarea gazelor.

- **sticle de ceas** folosite pentru manipularea substanțelor solide, păstrarea unor precipitate pentru a fi uscate în aer, acoperirea paharelor Berzelius în timpul dezagregărilor etc. și fiola de cântărire [fig. 15].

Fig. 15

Vase pentru cântăriri.

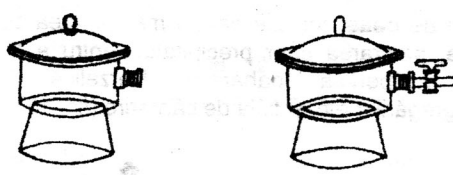
a) sticle de ceas; b), c) fiole de cântărire; d) creuzet.

- **flacoane de sticlă cu dop** rodat pentru păstrarea reactivilor (incolore sau brune) [fig. 16], printre care mai menționăm sticluța picurătoare folosită pentru păstrarea soluțiilor de indicatori acido-bazici;

Fig.16
Flacoane de sticlă.

- **baghetele de sticlă** folosite la decantări, filtrări, prepararea soluțiilor etc.;

- **exsicatorul** (cu sau fără robinet) folosit pentru păstrarea anumitor substanțe higroscopice, dar mai ales în analiza gravimetrică [fig.17];



a b

Fig.17
Exsicator.

- **pâlnii pentru filtrare în vid** cu placă de sticlă poroasă și **creuzetele filtrante din sticlă** cu masă filtrantă poroasă (G_1 - G_5) - folosite în analiza gravimetrică pentru dozări rapide [fig. 18];

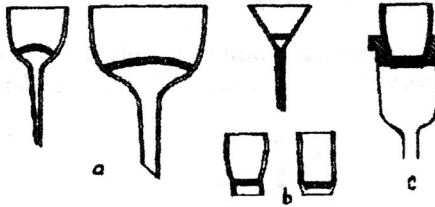


Fig. 18

Pâlnii (a) și creuzete filtrante din sticlă (b, c).

- **retortele** folosite în scopuri preparative [fig. 19].

Fig. 19

Retorte (a, b).

- **refrigerentele** folosite la confecționarea aparatului de distilat, antrenarea cu vapori, fierberii (concentrării) la volum constant etc. [fig. 20].

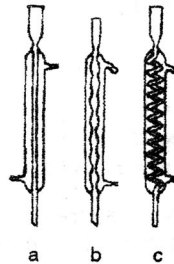


Fig. 20

Refrigerent a) Liebig; b) cu bule; c) cu serpentină.

B. Vase de sticlă gradate

- **cilindrii gradați de diferite capacități** folosiți pentru măsurarea volumelor în analiza volumetrică [fig. 21];

Fig. 21
Cilindri gradați de diferite capacități.

- **pipetele gradate** folosite pentru măsurarea volumelor mici în analiza volumetrică [fig. 22];

a b

Fig. 22
Pipete a) cu bulă; b) gradată.

- **biuretele gradate** folosite la titrări în analiza volumetrică. Ele permit măsurarea de volum cu precizie mai mare decât în cazul folosirii cilindrilor gradați [fig. 23 (a)]; și **microbiureta** [fig. 23 (b)];

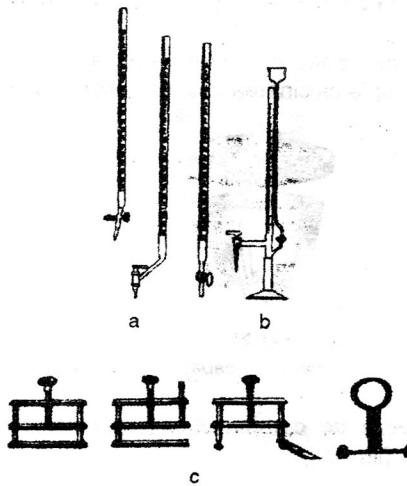


Fig. 23

Biurete gradate (a); microbiureta (b);
cleme pentru biurete (Hoffmann și Nohr) (c).

- **baloanele cotate** de diferite capacități (10 ml - 1 l) și de 5 l, folosite pentru prepararea soluțiilor de o anumită concentrație [fig. 24].

Fig. 24
Baloane cotate.

C. Vase și ustensile de porțelan

- **creuzete cu capac de diferite forme** utilizate în analiza gravimetrică la calcinarea precipitatelor [fig. 25];

Fig. 25
Creuzet cu capac.

- **triunghiurile de calcinare** ca suport al creuzetelor de calcinare [fig. 26];

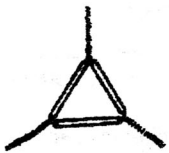


Fig. 26
Triunghiul de calcinare.

- **capsula de porțelan** de diferite mărimi, folosită la evaporarea (concentrarea) soluțiilor precum și la recristalizările fracționate [fig. 27];

Fig. 27
Capsule de porțelan sau de sticlă.

- **mojarele cu pistil** folosite pentru mărunţirea substanţelor [fig. 28];

Fig. 28
Mojar cu pistil.

- **pâlnia de porţelan Büchner** folosită pentru filtrări la presiune redusă [fig. 29].

Fig. 29
Pâlnia Büchner.

D. Ustensile din lemn

- **stative pentru eprubete** [fig. 30];

Fig.30
Stativ pentru eprubete.

- **stative pentru pipete** [fig. 31];

Fig. 31
Stativ pentru pipete.

- **cleşte pentru eprubete** [fig. 32];

Fig. 32
Cleşte pentru eprubete.

- **stativ pentru vase de laborator (uscător)** [fig. 33].

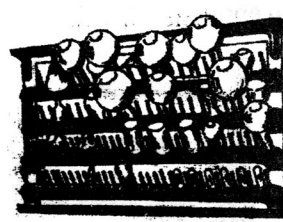


Fig. 33
Stativ (uscător) pentru vasele de laborator.

E. Ustensile și aparate din metal de uz general sau special

- **cuțitul și pila** pentru tăierea sticlei [fig. 34 (a, b)];

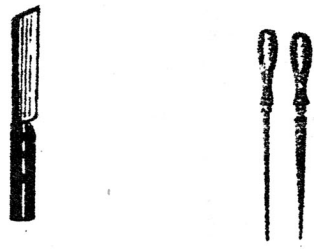


Fig. 34
Cuțitul pentru tăiat sticlă (a)
și pila pentru tăiat sticlă (b).

- **perforatorul** pentru prelucrarea dopurilor [fig. 35 (a, b)];

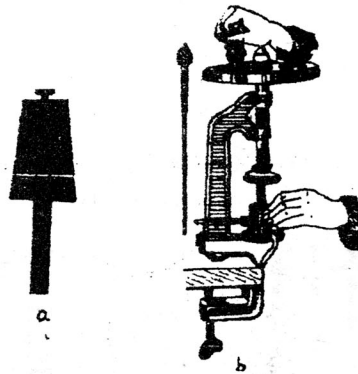


Fig. 35
Perforatorul pentru prelucrarea dopurilor (a);
aparat pentru perforat dopuri de cauciuc (b).

- **cleşte** pentru creuzete [fig. 36];

Fig. 36
Cleşte pentru creuzete.

- **stativ** prevăzut cu talpă metalică echipat cu cleme, inele, mufe [fig. 37];

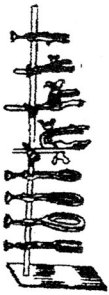


Fig. 37
Stativ cu talpă metalică
echipat cu cleme, inele, mufe etc.

- **trepiedul de laborator** folosit la calcinări, efectuarea soluţiilor [fig. 38] şi **sita cu azbest** [fig. 39];

Fig. 38
Trepied de laborator.

Fig. 39
Sită cu azbest.

- **baia de apă cu încălzire electrică** folosită la evaporări și chiar în sinteze anorganice sau organice [fig. 40];

Fig. 40
Baia de apă.

- **becul de gaz** (Teclu sau Bunsen) folosit ca sursă de încălzire în laborator precum și la calcinarea creuzetelor de porțelan în analiza gravimetrică [fig. 4];

- **periile** pentru curățirea vaselor de laborator [fig. 41];

Fig. 41
Perii pentru curățirea vaselor de laborator.

- **centrifuga** folosită la separarea precipitatelor. Prin rotirea lor cu câteva mii de rotații pe minut, precipitatele fine, suspensiile care au densitate diferită, sunt respinse spre exterior, separându-se în felul acesta de lichidul respectiv [fig. 42];

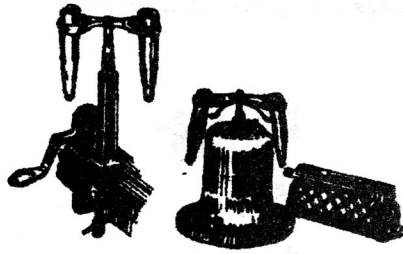


Fig. 42
Centrifuga manuală și electrică.

- **etuva** cu încălzire electrică și termoreglabilă este folosită pentru uscarea vaselor de laborator, determinarea apei de constituție a compușilor chimici precum și pentru determinări gravimetrice [fig. 43];

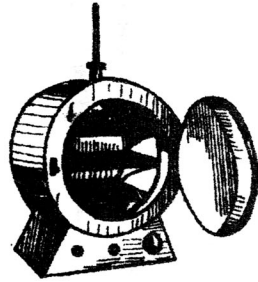


Fig. 43
Etuva electrică de încălzire.

- **balanțele** folosite la cântărirea precisă a substanțelor ce se iau în analiză. Ele se bazează pe o stabilitate și sensibilitate înaltă (vezi principalele operații de laborator - cântărirea).

F. Ustensilele de plută și cauciuc

- **dopurile de plută;**
- **dopurile de cauciuc;**
- **tuburile de cauciuc** pentru legarea părților componente ale instalațiilor și pentru racordarea becurilor de gaz la surse de gaz.

5. PRELUCRAREA STICLEI ȘI A DOPURILOR DE CAUCIUC SAU DE PLUTĂ

Ori de câte ori încercăm asamblarea părților componente ale unui aparat ce urmează a fi pus în funcțiune, facem uz de tuburi de sticlă de cele mai diferite forme. Aceste tuburi de sticlă sunt legate între ele prin intermediul tuburilor de cauciuc. De aceea este bine ca elevul, studentul și chimistul să cunoască și să se deprindă cu modul de tăiere, îndoire și tragerea tuburilor de sticlă.

Pentru prelucrarea tuburilor de sticlă (a sticlei în general) acestea trebuie încălzite la roșu, când sticla suferă un proces de înmuiere (ramolire). Aceasta se realizează cu ajutorul becului de gaz (Teclu sau Bunsen) prezentat în [fig. 4]. Cel mai bun bec pentru încălzirea sticlei este becul suflător în care se injectează aer. Dacă se lucrează cu un bec de gaz obișnuit, se folosește flacăra lui oxidantă, care este cea mai caldă; flacăra reducătoare, care este mai puțin caldă se folosește la răcirea treptată a sticlei care a fost topită, pentru a evita pericolul spargerii acesteia.

Dar în afară de becul de gaz, la prelucrarea sticlei (a tuburilor de sticlă), mai este nevoie și de unele accesorii și anume: un cuțit special [fig. 34 (a)] sau o pilă triunghiulară pentru tăierea tuburilor de sticlă [fig. 34 (b)], un clește metalic [fig. 44], o lamă de metal triunghiulară pentru lărgirea tuburilor

aduse în faza de înmuiere și un fluture metalic ce se adaptează becului de gaz când este nevoie de o flacără lată [fig. 45].

Fig. 44
Cleşte metalic.

Fig. 45
Fluture metalic, pentru becul de gaz (A, b, C).

Pentru tăierea unui tub sau a unei baghete de sticlă se foloseşte un cuţit de oţel special, pentru tăiat sticlă, sau în lipsă, o pilă metalică triunghiulară. Se face o zgârietură (crestătură) pe tubul de sticlă prin rotirea şi presarea acestuia cu degetul mare spre pila triunghiulară. Se prinde apoi tubul de sticlă cu ambele mâini la circa 2 cm distanţă de crestătura făcută, ţinând degetele mari în spatele zgârieturii după care se execută o mişcare relativ bruscă de îndoire şi întindere a tubului [fig. 46, 47].

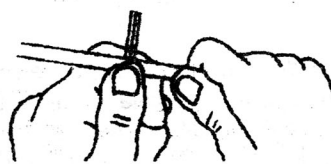


Fig.46

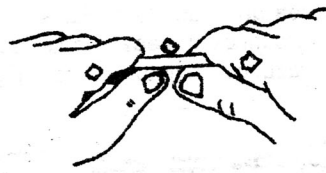


Fig. 47
Model de tăiere al unui tub sau baghetă de sticlă.

Pentru a tăia tuburi cu un Φ mai mare de 3 cm, după ce s-a făcut crestătura cu pila, se apropie în prelungirea crestăturii un vârf de baghetă de sticlă înroşită în flacără. Se produce o plesnitură în sticlă. Se înroşeşte din nou bagheta în flacără şi se repetă operaţia până ce tubul a fost tăiat complet de jur împrejur.

Capetele celor două bucăţi de tub de sticlă rezultate la tăierea unui tub sau a unei baghete, se prelucrează apoi prin topirea marginilor acestora, operaţie numită **efilare** [fig. 48].

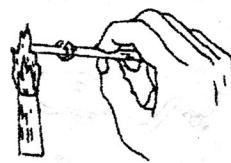


Fig. 48
Efilarea unui tub de sticlă.

Pentru aceasta se roteşte capătul tăiat un timp de 1 - 2 minute în zona cea mai fierbinte a flăcării unui bec de gaz, ţinând tubul cu mâna dreaptă având cotul sprijinit pe masă. După răcirea tubului aşezat pe o placă de azbest, constatăm că marginile lui iniţial tăioase, s-au rotunjit şi din acest moment tubul efilat se poate utiliza la asamblarea părţilor componente ale unui aparat.

Pentru **îndoirea** unui tub de sticlă, se încălzește tubul pe toată lungimea curburii ce urmează să fie făcută cu ajutorul unui bec de gaz prevăzut cu un fluture metalic [fig. 49].

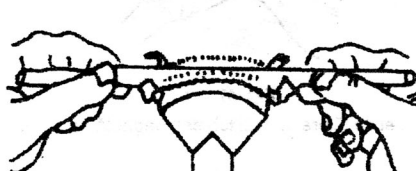


Fig. 49
Tehnica îndoirii unui tub de sticlă.

Tubul respectiv se rotește continuu în flacăra becului respectiv până când acesta se înmoaie suficient, pentru ca după ce este scos din flacără, să poată îndoi până la unghiul dorit. Trebuie evitată o înmuiere accentuată, deoarece aceasta ar duce la deformarea tubului [fig. 50 (a, b, c, d)].

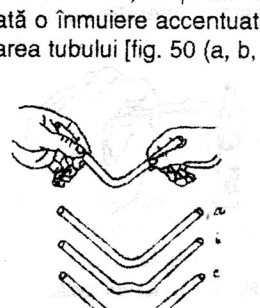


Fig. 50
Tuburi de sticlă îndoite pentru anumite scopuri (a, b, c, d)

Dacă se pune problema confecționării de pipete utilizate în micro sau semimicroanaliză, se folosește un tub de sticlă cu lungimea de circa 20 cm, al cărui mijloc se rotește în zona fierbinte a flăcării becului de gaz. Când simțim că tubul s-a înmuiat, acesta se scoate din flacără și se întinde până când acesta se subțiază la un diametru potrivit pentru o pipetă. Se taie tubul în locul diametrului minim după care se recurge la efilarea (rotunjirea) capetelor acestora [fig. 51].

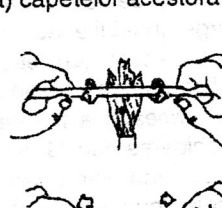


Fig. 51
Confecționarea unei pipete din sticlă.

Dar la asamblarea părților componente ale unor aparate de laborator sau la extinderea la mesele de lucru în laborator a gazului metan utilizat la becurile de gaz, este necesară confecționarea de tuburi de sticlă în formă de T, U sau Y [fig. 52].

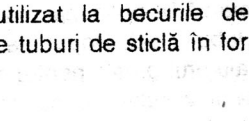


Fig. 52
Tuburi de sticlă prelucrate în formă de T, U și Y.

Pentru a face un tub în formă de T sau U se folosesc două tuburi de sticlă de același Φ încălzindu-se provizoriu una

din extremitățile celor 2 tuburi ce urmează a fi sudate cu ajutorul unor dopuri sau se efilează extremitățile tuburilor respective. După aceasta se îndreaptă vârful unei flăcări ascuțite pe latura unuia dintre tuburi, în locul unde urmează să se facă sudarea.

Când sticla s-a înmuiat suficient în acel loc, se scoate tubul din flacără și se suflă. Se formează o bulă cu pereții foarte subțiri care se sparge. În felul acesta unul din tuburi este străpuns într-un punct b. Acest tub străpuns (găurit), se încălzește la roșu în locul străpungerii respective, iar cu capătul celui de al doilea tub ce urmează a fi sudat, încălzit și el la roșu, se apasă pe deschiderea făcută în primul tub. După aceea se încălzește la locul unde s-a produs sudura pentru a consolida sudura dintre cele două tuburi suflându-se de câteva ori.

Prelucrarea dopurilor

Materialul folosit pentru confecționarea dopurilor îl constituie scoarța arborelui de plută (dopurile de plută), cauciucul și sticla. Dopul de plută trebuie ales în așa fel, încât diametrul părții lui înguste să fie puțin mai mare decât diametrul gâtului vasului, sau al tubului dat. Dopul ales se presează cu atenție jur împrejur cu ajutorul presei pentru dopuri, după care dopul se fixează în gâtul vasului, cu cel mult 1/3 - 1/2 din înălțimea lui.

Dopurile se perforează cu perforatoare manuale [fig. 35 (a)] sau cu un aparat pentru perforat manual [fig. 35 (b)]. Dacă vrem să facem un orificiu în dop se ia un perforator cu diametrul ceva mai mic decât diametrul tubului care urmează a fi introdus în dop și se începe perforarea prin partea îngustă a dopului, acesta fiind ținut cu mâna stângă. Cu mâna dreaptă se rotește în ambele părți perforatorul, după ce în prealabil a fost centrat, apăsându-l ușor pe dop. În timpul perforării, perforatorul trebuie să fie perpendicular pe fața dopului.

După perforare, se scot cu o vergea bucățile de plută rămase în țeava perforatorului.

La perforarea dopurilor de cauciuc se recomandă să se pună în locul unde intră perforatorul în dop o picătură de glicerină, care are rolul de a ușura perforarea.

La perforarea dopurilor cu perforatorul manual, acesta se fixează în poziția verticală cu ajutorul unei piulițe speciale, se centrează la capătul îngust al dopului și apoi, rotind roata, se perforează dopul.

Când se introduc tuburi de sticlă în dopul perforat capătul lor trebuie să fie efilat și apoi udat cu apă. Dacă tubul este îndoit el nu trebuie ținut cu mâna de îndoitură, deoarece se poate sparge provocând rănirea palmei. Tubul trebuie ținut așa cum se arată în [fig. 48].

6. SEPARAREA COMPONENȚILOR DINTR-UN AMESTEC OMOGEN

Se știe că substanțele în natură nu se găsesc nici în stare pură și nici izolate. Ele se prezintă sub formă **de amestecuri omogene** sau **eterogene** (fiind vorba de amestecuri de două sau mai multe substanțe solide, lichide sau gazoase). Într-un amestec eterogen numit și amestec mecanic, componenții nu-și pierd proprietățile lor fizice și chimice ba chiar pot fi deosebiti cu ochiul liber sau cu instrumente optice (lupă, microscop etc.), dacă acești componenți se găsesc în stare solidă. Atunci când nu mai putem distinge componenții amestecului nici cu ochiul liber nici cu instrumente optice, este vorba de un amestec omogen.

Dar, pentru a cunoaște proprietățile unei substanțe (compoziția ei), ea trebuie să fie în **stare pură**. Orice substanță pură prezintă întodeauna o omogenitate absolută, adică toate proprietățile fizice și chimice rămân aceleași în întreaga sa masă. Mai precizăm că o substanță pură poate fi și ea omogenă sau eterogenă, în funcție de compoziția sa chimică.

În primul caz ne aflăm în prezența unui element chimic (de exemplu clorul, oxigenul, sulful, mercurul etc), în al doilea caz, substanța pură este un compus chimic (combinație chimică, cum ar fi, de exemplu, apa, alcoolul, clorura de sodiu etc.), în compoziția căruia se găsesc două sau mai multe elemente chimice. Așadar, prima grijă (prima operație) pe care trebuie să o facă orice chimist este izolarea (separarea) dintr-un amestec a substanțelor în stare pură, pentru că numai în felul acesta el poate determina proprietățile substanței respective.

Toate metodele care permit unui chimist izolarea substanțelor pure constituie **analiza imediată**.

6.1. Separarea componenților dintr-un amestec eterogen solid-solid

Analiza imediată a unui amestec eterogen solid-solid se bazează pe o serie de operații și anume:

6.1.1. Trierea grosieră, operație prin care chimistul separă unul din componenți cu ajutorul pensetei, cu sau fără ajutorul unei lupe.

6.1.2. Vânturarea sau cernerea amestecului în stare solidă fin mărunțit cu ajutorul unor site cu ochiuri de dimensiuni potrivite, din ce în ce mai mici, până la câteva mii de ochiuri/cm^2. Se pot cerne numai acele amestecuri pulverizate care nu sunt **delicvescente** (substanțe care absorb apa). Pentru pulverizat se folosește mojarul cu pistil confecționat din fier, porțelan, sticlă sau agat [fig. 28].

6.1.3. Procedeul hidraulic (levigativ) sau procedeul prin **flotație**. Acest procedeu se aplică mai mult la scară industrială. El urmărește îmbogățirea mineralelor în componentul ce interesează sau în metal prețios. În cazul unui filon de aur, de exemplu, se mărunțește roca auriferă și apoi se trece prin jgheaburi de lemn înclinate în prezența unui șuvoi de

apă. Sterilul (partea pământoasă de rocă) este antrenat de șuvoiul de apă, iar aurul se depune pe fundul acestor jgheaburi din cauza densității sale mari. În cazul piritelor sau blendelor, acestea sunt prelucrate prin procedeul flotației.

6.1.4. Procedeul magnetic. În cazul unui amestec de substanțe paramagnetice (feromagnetice) și diamagnetice se folosește un magnet sau electromagnet, cu condiția ca amestecul să fie uscat și pulverizat.

Procedeul magnetic se poate folosi și în laborator. De exemplu separarea cu un magnet a piliturii de fier din amestecul cu pulbere de sulf.

6.1.5. Dizolvarea selectivă. Acest procedeu se poate aplica atunci când se găsește un solvent potrivit pentru unul sau o parte din componenții amestecului. De exemplu, dacă peste amestecul de pilitură de fier și sulf pulbere se adaugă sulfură de carbon, aceasta dizolvă sulful și fierul rămas se filtrează. Dacă soluția de sulf în sulfură de carbon se evaporă sub nișe, se obține sulful.

Menționăm că dizolvarea și filtrarea merg împreună, ele executându-se succesiv.

6.1.6. Cristalizarea fracționată este un procedeu foarte des folosit atât în laborator cât și în industrie pentru purificarea substanțelor. Să ne imaginăm purificarea NaCl (sare brută). Se dizolvă în apă sare brută (sau gemă), se filtrează de materiile pământoase după care soluția obținută se concentrează într-o capsulă de porțelan prin evaporare pe o sită la becul de gaz.

Evaporarea nu trebuie condusă până la completa uscare, ci numai până când cea mai mare cantitate de sare s-a separat sub formă de cristale cubice, rămânând puțină soluție. Se filtrează, iar soluția trecută prin filtru conține săruri de potasiu, calciu, magneziu etc., care sunt mai solubile decât NaCl, și care se găsesc împreună în sarea gemă. Clorura de sodiu rămasă pe filtru este supusă acelorași operații de

dizolvare, evaporare, cristalizare și filtrare, de două-trei ori, până ce la urmă se obține substanța foarte pură.

6.1.7. Sublimarea. Unele substanțe solide se purifică prin sublimare, separându-se de componenții care nu sublimă.

Se pune în concavitatea unei sticle de ceas puțin iod, naftalină, acid benzoic, o sare de amoniu sau $HgCl_2$ și se acoperă cu hârtie, ceva mai mare decât sticla de ceas. Peste această hârtie se așează o altă sticlă de ceas cu concavitatea în jos, astfel ca cele două sticle să formeze o lentilă. Hârtia de filtru care se pune între cele două sticle de ceas se găurește cu vârful unui ac subțire în mai multe puncte. Lentila formată din cele două sticle de ceas se pune pe o sită cu azbest și se încălzește ușor cu o flacără mică de gaz. În loc de sticlă de ceas se poate face sublimarea punând substanța care sublimă într-o capsulă de porțelan, se acoperă cu hârtia de filtru găurită, iar peste hârtie se așează o pâlnie răsturnată cu coada în sus [fig. 53].

Fig. 53
Instalație pentru sublimare.

Prin încălzire, vaporii substanței care sublimă trec prin găurelele hârtiei și cristalizează pe pereții reci ai sticlei de ceas superioare în primul caz, sau al pâlniei în cazul al doilea.

6.2. Separarea componenților dintr-un amestec eterogen solid - lichid

Componenții unui amestec eterogen solid-lichid se pot separa prin sedimentare, decantare, filtrare și centrifugare.

6.2.1. Sedimentarea și decantarea

Să ne imaginăm un amestec de nisip și apă sub formă de soluție tulbure care se lasă în repaus. În aceste condiții particulele de nisip, argilă și alte impurități se depun în câmp gravitațional pe fundul vasului (sedimentează), iar deasupra rămâne lichidul limpede care se poate transvaza ușor într-un alt vas (decantare). Decantarea se poate face și prin sifonarea lichidului de deasupra sedimentului.

Decantarea prin sifonare se face în special atunci când lichidul este toxic sau este vorba de acizi tari sau baze tari [fig. 54].

Fig. 54
Decantarea.

6.2.2. Filtrarea

Componenții unui amestec solid-lichid se pot separa și prin filtrare. Pentru aceasta se aduce amestecul solid-lichid în speță un precipitat și soluția din care s-a format pe o pâlnie simplă prevăzută cu o hârtie de filtru specială cu pori foarte mici.

Particulele solide (precipitatul) fiind mai mari decât porii filtrului, rămân pe filtru, constituind ceea ce numim **reziduu**, iar lichidul care trece prin filtru constituie **filtratul** sau **soluția filtrată**. Filtrele pot fi de hârtie, pânză, vată, porțelan poros, sticlă, azbest etc.

Filtrul de hârtie sau hârtia de filtru este de două feluri: calitativă și cantitativă, după scopul urmărit la filtrare.

De obicei hârtia calitativă are pori ceva mai mari decât cei ai hârtiei cantitative, care este și preparată în mod special.

Hârtia de filtru cantitativă se livrează în casete sub formă de rondele de diferite diametre, în timp ce hârtia de filtru calitativă se livrează sub formă de coli mari din care se taie la nevoie pătrate de dimensiuni potrivite.

Dar pentru efectuarea unei filtrări este nevoie de o pâlnie (de sticlă sau de porțelan) [fig. 11]. Mărimea filtrului sau a pâlniei se alege în funcție de cantitatea de substanță solidă (de cantitatea de precipitat) ce urmează să fie filtrată. Este important să se știe modul cum se fixează hârtia de filtru pe pâlnie. Vom proceda astfel: pătratul de hârtie de filtru se îndoaie de două ori, obținându-se un pătrat de patru ori mai mic, cu patru foi. Se taie cu ajutorul unei foarfece pe rotund marginile libere ale hârtiei, rezultând un sfert de cerc cu 4 foi. Se despart 3 foi într-o parte și una în cealaltă, deschizându-se astfel ca să se formeze un con asemănător cu pâlnia pe care se așează. După ce s-a potrivit hârtia pe pâlnie, se umectează cu apă distilată și se presează cu degetele în așa fel ca să adere perfect pe pâlnie: între sticlă și hârtie să nu rămână canale sau bule de aer. În timpul filtrării, pâlnia se sprijină pe un stativ potrivit de metal. Se va avea în vedere ca vârful tăieturii tubului de scurgere al pâlniei să se alipească de pereții paharului în care se prinde soluția filtrată, dar să nu intre în soluție. Marginea hârtiei de filtru să fie cu 1 cm mai jos de marginea pâlniei.

Lichidul care se toarnă în pâlnie se face prin intermediul unei baghete de sticlă, iar filtrul nu se umple până la marginea sa cu soluția ce se filtrează, ci cu 1/2 cm mai jos [fig. 55].

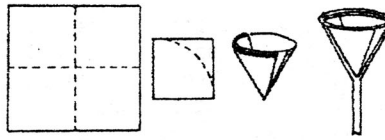


Fig. 55

Confecționarea unui filtru simplu.

Precizăm că pâlniile obișnuite (pâlnii calitative) au diametrul tubului de scurgere același, pe toată lungimea lui. Se cunosc și pâlnii de sticlă care au o gâtuitură în interior, ceva mai sus de vârful conului pâlniei. Aceste pâlnii se folosesc pentru filtrări cantitative, ele având avantajul de a mări viteza filtrării.

Pentru mărirea vitezei de filtrare se întrebuințează uneori **filtrul creț** . Acest filtru se poate pregăti plecând de la filtrul neted: rondela de hârtie de filtru se îndoaie în semicerc, apoi de-a lungul unei jumătăți de diametru (rază) se îndoaie hârtia în falțuri mici schimbând sensul îndoiturii în mod succesiv, până ce se ajunge la cealaltă parte a diametrului, iar hârtia are aspectul unui evantai dublu. Se despart cele două părți ale evantaiului, hârtia luând forma unei pâlnii încrețite, care se așează pe o pâlnie calitativă de sticlă [fig. 56]. Filtrul creț se folosește mai ales pentru filtrarea precipitatelor voluminoase și gelatinoase sau pentru cazul când interesează numai soluția filtrată, precipitatul de pe filtru urmând să fie îndepărtat din lucru.

Fig. 56

Filtrarea simplă și modul de turnare a lichidului în pâlnie.

Filtrarea poate fi grăbită și prin micșorarea presiunii sub filtrul pe care se decantează soluția (filtrarea la vid), larg practicată în gravimetrie în dozările rapide. În acest sens se poate folosi fie o pâlnie obișnuită prevăzută cu o placă de porțelan sau de sticlă găurită sub forma unei site, pe care să se poată așeza o rondelă de hârtie de mărimea pâlniei respective, fie o pâlnie de porțelan model BÜCHNER, sau alte modele [fig. 57].

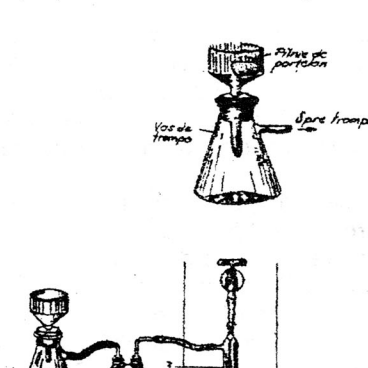


Fig. 57
Filtrarea la vid.

Pentru filtrarea la vid, vasul în care se prinde filtratul poate să aibă forme diferite (cel mai preferat fiind Erlenmayerul de trompă), însă cu pereții groși, rezistenți, atunci când în interiorul lui se face depresiune cu ajutorul trompei de apă sau cu alt tip de pompă de vid.

Modul de lucru

Se fixează mai întâi pâlnia la vasul de trompă cu ajutorul unui dop de cauciuc sau inel de cauciuc. Se recomandă ca între vasul în care se prinde filtratul și trompa de apă să se instaleze un al doilea vas de trompă de siguranță. Când se

termină filtrarea nu trebuie oprită trompa înainte de a se desface flaconul în care s-a făcut filtrarea. Dacă se va închide mai înainte trompa, apa pătrunde în vasul în care s-a făcut filtrarea din cauza depresiunii impurificând soluția filtrată.

O deschidere bruscă a vasului de trompă poate azvârli lichidul afară din vas, cauzând pierderi, mai ales atunci când interesează numai lichidul filtrat. Toate aceste inconveniente pot fi evitate dacă la vasul de siguranță este prevăzut un tub cu robinet ce se deschide în aer. Prin manipularea cu grijă a robinetului, se stabilește mai întâi echilibrul dintre presiunea exterioară și cea interioară, după care se poate închide trompa de apă fără a cauza accidente.

Dacă ne interesează substanța solidă filtrată (precipitatul), este necesar să știm cum se scoate aceasta din pâlnia în care a avut loc filtrarea. Pentru aceasta se răstoarnă pâlnia deasupra unei sticle de ceas sau capsule de porțelan, se suflă pe coada pâlniei, iar hârtia cu precipitatul cade.

De multe ori scoaterea precipitatului din pâlnie se mai face și cu ajutorul unei spatule sau pensete, după care precipitatul se răstoarnă pe sticla de ceas. După răsturnarea filtrului cu precipitat intervenim imediat cu o hârtie de filtru uscată pentru a suge excesul de lichid care nu a fost suficient de bine tras de trompă. Dar cum în orice analiză se lucrează cu precipitate uscate, să urmărim câteva procedee de uscare a precipitatelor umede și anume:

- se întinde precipitatul în strat subțire pe o foaie triplă de hârtie de filtru de mărime potrivită, se acoperă apoi cu alte 2, 3 hârtii de filtru suprapuse și se presează ușor. Hârtiile de filtru ce vin în contact direct cu substanța se reînoiesc până ce nu mai apar umezite;

- se întinde precipitatul în strat subțire pe o placă de porțelan poros care reține umezeala. Presarea substanței se face cu ajutorul unei spatule metalice sau din material plastic;

- precipitatul întins pe o sticlă de ceas poate fi uscat într-un exsicator simplu în care se află o substanță deshidratantă cum ar fi P_2O_5, H_2SO_4 conc., $CaCl_2$ anhidru sub

formă de granule; trebuie evitată uscarea pe acești deshidratanți a acelor substanțe care cedează ușor amoniac.

În acest caz uscarea se face pe NaOH în bastoane sau pe calce sodată (amestec de NaOH + CaO).

Dacă substanța de uscat (precipitatul) nu este volatil la temperatură normală 20 - 22°C uscarea pe una din substanțele deshidratante menționate se poate grăbi prin evacuarea aerului dintr-un **exsicator de vid** [fig. 17 (b)]. Vidul în exsicator se face cu ajutorul unei trompe de apă. Va trebui ca și aici să avem în vedere mai întâi ca robinetul din capacul exsicatorului să fie închis și apoi facem legătura cu trompa de apă;

- uscarea precipitatului (care nu-și schimbă compoziția la temperatură ridicată de 100 - 120°C) se mai face și la **etuvă**.

Etuvele sunt niște cutii metalice izolate cu plăci de azbest, prevăzute cu un termometru și care pot fi încălzite la flacăra unui bec de gaz. Sunt și etuve încălzite cu vapori de apă (până la 95°C), etuve cu curenți de aer, cu termoregulator (până la 160°C) și etuve electrice în care se obțin temperaturi constante între 40 - 250°C [fig. 43].

6.2.3. Centrifugarea este operația prin care suspensiile ca și precipitatele fin divizate dintr-un lichid pot fi sedimentate sub acțiunea forței centrifuge. Pentru aceasta se introduce amestecul solid-lichid într-o eprubetă de o construcție specială după care se aduce în centrifugă. În timpul mișcării de rotație, suspensia de $BaSO_4$ în apă, de exemplu, se sedimentează, iar lichidul se decantează foarte ușor. Se cunosc diferite modele de centrifugă (de mână, mecanice și electrice), cu turații mici sau cu turații foarte mari [fig. 42].

6.3. Separarea componenților dintr-un amestec eterogen lichid - lichid

Se știe că două lichide cu densitate diferită sunt nemiscibile între ele. Așa de exemplu, uleiul și apa, anilina și apa, benzina și apa aflate în amestec și lăsate în repaus, se separă între ele.

În exemplele de mai sus, uleiul, benzina, anilina, se ridică deasupra apei având densitatea mai mică decât a apei. Separarea stratului inferior (stratul apos) de cel superior (stratul neapos) se face cu ajutorul pâlniei de separare [fig. 12]. Ca mijloc de separare a celor două straturi se mai folosește și centrifuga. În practica de laborator se va face separarea unui amestec de benzină și apă, folosind pâlnia de separare.

6.4. Separarea componenților dintr-un amestec omogen

Separarea componenților dintr-un amestec omogen se bazează pe principiul schimbărilor de stare, deoarece componenții sistemului nu-i mai putem distinge nici cu ochiul liber și nici cu instrumente optice.

6.4.1. Separarea componenților dintr-un amestec omogen solid se face prin **topiri** sau **sublimări fracționate** repetate, prin ridicarea treptată a temperaturii. Naftalina, acidul benzoic, iodul impur formează sisteme omogene în stare solidă. Pentru separarea naftalinei sau a iodului în stare pură din aceste amestecuri se recurge la o serie de sublimări fracționate.

6.4.2. Dacă amestecul omogen se află în stare lichidă, componenții acestuia se separă fie prin **congelări fracționate** fie prin **distilări fracționate**. Distilările se pot executa cu atât mai ușor cu cât punctele de fierbere ale componenților din amestecul lichid diferă cu cel puțin 10°C. Acest procedeu se aplică mai cu seamă în cazul compușilor organici.

Dacă în amestecul omogen lichid se află un component care are punctul de fierbere ridicat, dar care se solidifică ușor după distilarea lui, se folosește ca balon de distilare retorta (deci se face o distilare simplă cu retorta), [fig. 58 (a)]. În acest caz gâtul retortei se introduce direct într-un balon cu gât lung și cu fundul rotund, ce servește ca recipient. Uneori acest recipient (balon) poate fi răcit lăsând să curgă asupra lui o

șuviță de apă de la robinetul R, așa cum se vede în figura de mai jos.

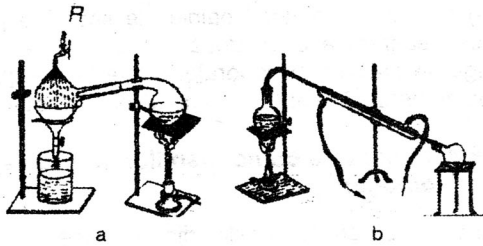


Fig. 58

Distilarea cu retortă (a); și cu refrigerent Liebig (b).

În practica de laborator, pentru distilarea amestecurilor omogene lichide se folosește balonul Würtz [fig. 10] numit și balon de fracționare. Tubul lateral al balonului Würtz se fixează cu ajutorul unui dop de plută, la capătul unui refrigerent (răcitor) cu apă. Cel mai simplu refrigerent este refrigerentul Liebig [fig. 20 (a)], un tub central înfășurat de un manșon prin care circulă apa rece.

Refrigerentul se așează **descendent**, având înclinația permisă de cea a tubului lateral al balonului Würtz. La capătul inferior al refrigerentului se așează (sau se fixează cu un dop) un vas de colectare, un flacon Erlenmayer. Partea de jos a manșonului refrigerentului se pune în legătură cu robinetul de apă prin intermediul unui tub de cauciuc. Apa care iese din manșonul refrigerentului, pe la partea superioară, se scurge la canal prin alt tub de cauciuc. În gâtul balonului Würtz se introduce un termometru care se fixează cu un dop de plută; rezervorul termometrului să ajungă în dreptul tubului lateral al balonului Würtz. La acest termometru se urmărește temperatura vaporilor ce trec spre refrigerent. Toate părțile componente ale aparatului de distilat sunt fixate cu ajutorul unor cleme speciale de stative de fier cu talpă [fig. 58 (b)]. În cazul amestecurilor omogene lichide în care componenții fierb sub 100°C (eterul 25°C, etenolul 78°C, acetona 56°C), [fig. 58 (c)] balonul de distilare este încălzit pe o baie de apă.

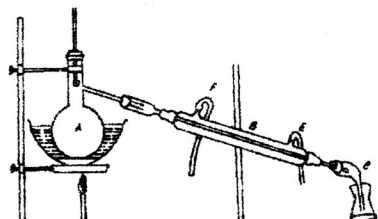


Fig. 58 (c)
Distilarea cu refrigerent Liebig

Dacă componenții sistemului omogen lichid fierb mai sus de 100°C, ca și pentru distilarea apei încălzirea balonului se face direct la flacăra becului de gaz. În acest caz balonul cu lichidul de distilat se așează pe o pânză metalică cu azbest așezată pe un trepied sau pe un inel metalic fixat pe stativ, cu ajutorul unei mufe cu șurub. Înainte de a începe încălzirea și de a fixa termometrul, se introduc în lichid câteva bucățele de porțelan poros, pentru a ușura fierberea și a evita supraîncălzirea.

Pentru lichidele care fierb mai sus de 120°C, în loc de refrigerentul cu apă cu se folosește un tub mai lung, care se răcește prin aerul înconjurător - **refrigerent cu aer**. Practic se va efectua distilarea fracționată a amestecului de alcool și apă pe baia de apă.

În cazul distilării de lichide ușor inflamabile, vasul în care se colectează distilatul (unul din componenții amestecului), se înlocuiește cu un Erlenmayer de trompă care se fixează la capătul inferior al refrigerentului, cu ajutorul unui dop de plută. În cazul când produsul distilat trebuie ferit de umezeală, la tubulatura laterală a Erlenmayerului de trompă se leagă cu un tub de cauciuc scurt, un tub de sticlă umplut cu $CaCl_2$ anhidru, pentru a reține urmele de apă.

Pentru ca separarea componenților lichizi dintr-un amestec să se facă mai bine, se montează un alt aparat de

distilare fracționată, în care se intercalează **o coloană de fracționare** [fig. 59].

Fig. 59
Balon de distilare cu coloană de fracționare.

Amestecul lichid, alcool și eter de exemplu, se introduce într-un balon cu gât larg și mai scurt. În gâtul balonului se fixează cu un dop de plută coloana de fracționare care este formată dintr-un tub de sticlă ceva mai lung, în care se găsesc perle de sticlă sau tuburi de sticlă tăiate în bucăți scurte de 2 - 3 cm până la 0,5 cm. Aproape de partea superioară a coloanei se află un tub lateral prin care ies vaporii ce intră în refrigerentul montat ca și în cazul distilării simple. Prin deschiderea superioară a coloanei de fracționare, se introduce termometrul până în dreptul tubului lateral al coloanei. Restul aparaturii, refrigerentul și recipientul care colectează distilatul, se montează ca și în cazul distilării simple.

Avantajul folosirii coloanei de fracționare este următorul: vaporii lichidului care are punctul de fierbere mai ridicat, antrenați de vaporii lichidului cu punct de fierbere scăzut, atunci când ajung în coloana de fracționare se condensează și curg înapoi în balon, lăsând să treacă spre refrigerent numai vaporii lichidului mai volatil. Astfel la distilarea amestecului de eter și alcool (pf. = 35°C și respectiv 78°C la distilare), vaporii de eter antrenează vaporii de alcool. Când ajung în coloana de fracționare, vaporii de alcool se condensează și curg înapoi în balon, iar vaporii de eter trec mai departe spre refrigerent. S-a

observat că o singură distilare cu o coloană de fracționare separă eterul de alcool mult mai bine decât dacă s-ar executa distilarea de două ori cu balon simplu fără coloană.

6.4.3. Distilarea în vid este un procedeu de distilare care se aplică în cazul când unul din componenții sistemului omogen în stare lichidă s-ar descompune, dacă distilarea se realizează la presiune normală de 1 atm. Pentru a evita descompunerea acestor substanțe se execută o distilare în vid sau în vacuum. Pentru realizarea unei astfel de distilări procedăm în felul următor: se ia un balon de fracționare cu două gâturi (model Klaisen) cu tub lateral [fig. 60] lung, care se introduce până aproape de fundul unui al 2-lea balon de fracționare de tip Würtz (ambele din sticlă rezistentă la presiune). În gâtul primului balon de fracționare (a) se fixează un termometru iar prin al 2-lea gât, al aceluiași balon, se introduce o capilară (c), un tub de sticlă tras în formă de capilară, prevăzut la partea superioară cu un cauciuc și o clemă Hoffmann cu șurub.

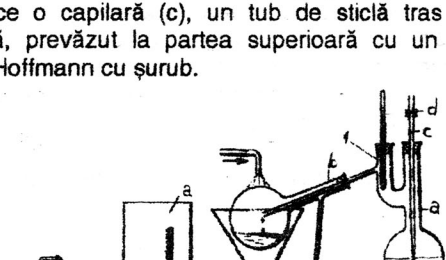


Fig. 60
Instalație pentru distilare în vid.

Tubul lateral al celui de-al 2-lea balon de fracționare (b) se pune în legătură un vas de trompă care se atașează la o trompă de apă.

Balonul de fracționare (b) se răcește cu apă, care curge deasupra lui de la un robinet. Sub acest balon se așează o

pâlnie prin care se scurge apa. Legătura dintre balonul (b) și Erlenmayerul de trompă se face prin intermediul unui tub de cauciuc (c) cu pereți groși (tub de vid). Rolul capilarei (c) este de a putea introduce în balonul (a) prin masa lichidului de distilat, un curent foarte mic de aer, pentru a ușura fierberea și pentru a nu se produce un vid prea înaintat în instalația de vid. Intrarea aerului în aparat se reglează cu ajutorul clemei cu șurub. Pentru a putea ști care este presiunea redusă la care se face distilarea în vid, se intercalează un manometru cu mercur între balonul (b) și vasul de trompă. S-a observat că în vid coborârea punctului de fierbere este destul de importantă față de punctul de fierbere al aceleiași substanțe la presiune obișnuită. De exemplu acidul acetic la o presiune de 12 mm col. Hg, fierbe la 19°C în loc de 118°C la presiunea de 760 mm col. Hg.

6.4.4. Antrenarea cu vapori de apă este un procedeu de separare dintr-un amestec omogen în stare lichidă a acelui component care are punctul de fierbere mai ridicat decât al apei cum ar fi: anilina, nitrobenzenul sau brombenzenul. În general substanțele care au această proprietate sunt nemiscibile cu apa.

În laboratoare se utilizează pentru antrenarea cu vapori o instalație ca cea prezentată în fig. 61.

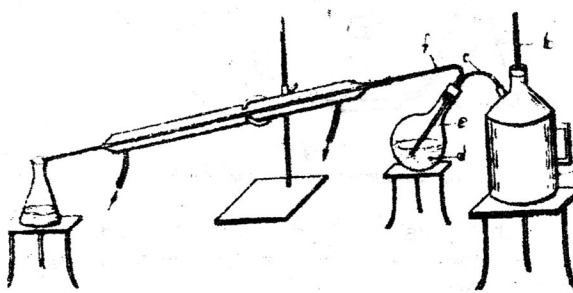


Fig. 61

Instalație pentru antrenarea cu vapori de apă.

Ea are în componența sa un generator pentru obținerea vaporilor de apă, prevăzut cu un dop cu două orificii : printr-unul trece un tub de sticlă de siguranță care ajunge aproape de fundul generatorului, iar prin celălalt orificiu un tub de sticlă îndoit în unghi drept. Un capăt al acestuia se termină imediat sub dop, iar cu celălalt se face legătura cu balonul în care se află substanța de antrenat, așezat înclinat numit și balon de distilare. Balonul de distilare are fundul rotund și un gât lung, în care printr-un dop cu două orificii pătrunde tubul îndoit care vine de la generator și barbotează vapori de apă și un alt tub mai scurt, îndoit, prin care iese amestecul de vapori de apă și de substanță; acest amestec trece prin refrigerentul cu apă și apoi într-un pahar de colectare al produsului antrenat.

Modul de lucru

Se așează generatorul de vapori pe un trepied și se încălzește direct cu un bec de gaz. Se introduce amestecul lichid în balonul de distilare amintit, se astupă bine cu dopul și se fixează cu o clemă de un stativ pe o sită într-o poziție puțin înclinată, apoi se încălzește și el la un bec de gaz. Se dă drumul la apă în mantaua refrigerentului și se încălzește ușor balonul de distilare, concomitent cu generatorul de vapori. Când apa în generator începe să fiarbă, se leagă generatorul cu balonul de distilare. Vaporii trec prin balon, antrenează substanța, trec prin refrigerent, se condensează, iar amestecul distilat este prins într-un pahar colector.

Acest amestec se poate separa cu o pâlnie de separare. După terminarea operației, în primul rând se desface legătura dintre generator și balonul de distilare și apoi se stinge becul, lăsând să se răcească conținutul balonului înainte de demontare. Dacă nu se respectă aceste reguli și se stinge mai întâi becul, fără a desface legătura generatorului de balon, s-ar absorbi lichid din balon în generatorul de vapori.

6.4.5. Extracția cu solvenți selectivi

Componenții unui amestec omogen se pot separa și prin extracție cu ajutorul solvenților selectivi. Astfel o soluție apoasă

a unei substanțe solide se scutură de mai multe ori într-o pâlnie de separare, cu un solvent nemiscibil cu apa, dar în care substanța solidă se dizolvă mai ușor decât în apă. După scuturare se lasă în repaus, când se separă cele două straturi: soluția apoasă și cea neapoasă (eter, cloroform, benzen etc.). Prin evaporarea soluțiilor în solvenții organici amintiți, se obține substanța care ne interesează în stare cristalină. Pe această cale se extrag principiile active din extractele din plante medicinale, atât de larg folosite în industria farmaceutică. Dar în practica de laborator metoda extracției cu solvenți selectivi se realizează și cu ajutorul **aparatului de extracție Soxhlet** [fig. 62] alcătuit din trei părți componente: partea de jos a aparatului care este un balon cu fund plat, în gâtul căruia se fixează prin intermediul unui șlif, partea de mijloc a aparatului de extracție care este format dintr-un tub de sticlă larg prevăzut cu un sifon, prin care se scurge lichidul (solventul) în balonul de jos despre care am amintit, după ce a ajuns la o anumită înălțime, cât ține sifonul. În interiorul acestui tub larg se introduce un cartuș de hârtie de filtru în care se află substanța supusă extracției (cum ar fi de exemplu fructe de cătină mărunțite).

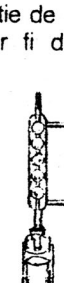


Fig. 62
Aparatul de extracție Soxhlet.

Tubul mijlociu al aparatului face legătura cu un refrigerent ascendent cu bule, prevăzut și el cu șlif, cea de-a

treia parte a aparatului prin care circulă apa rece, pentru a condensa vaporii solventului veniți din balonul din partea de jos a aparatului. Se pune mai întâi solventul în balonul din partea de jos a aparatului (eter, cloroform, benzină sau eter de petrol) și apoi cartușul cu semințe oleaginoase sau cătină mărunțită în partea de mijloc a aparatului, se fixează apoi refrigerentul prin intermediul unei cleme. Se încălzește balonul cu solventul pus pe o baie de apă. Solventul fierbe, iar vaporii săi trec în partea de sus a aparatului spre refrigerent, unde se condensează și curg peste cartușul cu substanța supusă extracției. Atunci când înălțimea solventului care acoperă cartușul a ajuns la partea superioară a sifonului, acesta sifonează în balonul de la partea de jos a aparatului, de unde solventul distilă din nou, vaporii săi făcând același circuit de câteva ori. Solventul cu substanța extrasă se aduce într-o capsulă unde se încălzește ușor pentru evaporarea solventului rămânând uleiul extras din semințele oleaginoase sau din fructele de cătină.

Dacă dorim să recuperăm solventul folosit în extracție, atunci se face o distilare în prezența unei coloane de rectificare.

7. PRINCIPALELE OPERAȚII CURENTE DE LABORATOR

7.1. Spălarea și uscarea vaselor și ustensilelor de laborator

Rezultatul lucrărilor de laborator depinde în mare măsură de stadiul de curățenie al vaselor și ustensilelor, atât la început, cât și după terminarea lucrului, fiind total interzisă introducerea vaselor murdare în dulap. De asemenea, înainte de începerea lucrului, chiar dacă vasul este aparent curat, este necesară clătirea repetată cu apă distilată. La spălarea vaselor din sticlă, acestea nu trebuie frecate cu nisip sau alte substanțe care produc zgârieturi și trebuie ferite de șocuri termice sau de izbituri.

De la caz la caz, vasele de laborator din sticlă sau din porțelan se spală cu apă (îndepărtând precipitatele aderente prin frecare cu periuța de spălare sau chiar cu mâna). În cazul când prin frecare cu periuța, murdăria nu se îndepărtează, se recurge la acțiunea dizolvantă a unor agenți chimici (spălarea chimică).

Spălarea chimică se face de obicei cu un amestec de H_2SO_4 și $K_2Cr_2O_7$ (numit amestec cromic), evitându-se contactul acestuia cu pielea sau cu îmbrăcămintea. Amestecul cromic se prepară amestecând o soluție de $K_2Cr_2O_7$ 30% cu H_2SO_4 conc. în raportul 1:3, respectiv la 100 ml bicromat se adaugă treptat 300 ml H_2SO_4. După spălarea unui vas cu amestec cromic, acesta nu se aruncă la canal ci se păstrează într-un borcan, putând fi utilizat și pentru alte spălări (până își schimbă sensibil culoarea de la brun la verde).

Vasele se spală apoi cu multă apă de canal și se clătesc cu apă distilată. Dacă vasul este bine spălat, apa distilată se scurge fără a lăsa picături pe pereții vasului. Dacă rămân picături se repetă operația de spălare. După spălare, vasul se usucă, așezându-l cu gura în jos pe un rastel de lemn curat, pe o masă de uscare, în etuvă sau cu un curent de aer cald. În nici un caz vasele nu vor fi șterse în interior, deoarece rămân scame sau vasele pot fi murdărite din nou prin atingere cu mâna. De asemenea este interzisă uscarea la flacără.

7.2. Fărâmițarea substanțelor solide (mărunțirea) și sortarea

Rareori substanțele și alte materiale în stare solidă se folosesc sub formă brută și aceasta din cauza dimensiunilor necorespunzătoare, fapt ce determină o viteză mică de dizolvare, un grad redus de transformare și chiar o viteză mică de reacție.

Mărunțirea substanțelor solide în industrie se face cu ajutorul concasorului cu fălci, moara cu bile sau moara coloidală. Dintre utilajele de mărunțire enumerate, în laboratorul de chimie se folosesc cel mai des mojarele cu pistil confecționate din porțelan, sticlă sau agat (piatră

semipreţioasă). La utilizarea acestor mojare, materialul se mărunţeşte prin frecarea pistilului de pereţii mojarului. Se evită sfărâmarea prin lovire, pentru că pistilul se poate sparge. Gradul de mărunţire depinde de natura şi destinaţia probei materialului: cu cât acesta este mai greu solubil cu atât el trebuie mărunţit mai bine, deoarece viteza de dizolvare depinde de finețea lui. Gradul de sfărâmare, **Gs**, este raportul dintre dimensi- unile particulelor solide înainte de sfărâmare, **D**, şi după sfărâmare, **d**:

$$Gs = \frac{D}{d}$$

Întrucât pentru analize, ca şi pentru o serie de reacţii este necesară utilizarea substanţelor cu granule de anumite dimensiuni, materialul mărunţit se supune operaţiei de cernere (sortare). Această operaţie se realizează cu ajutorul unui set de site (mecanice sau vibratoare) cu finețea progresivă, mergând de la câteva ochiuri (4 - 16) pe centimetru pătrat până la câteva mii (3600 sau chiar mai mult).

În afară de sfărâmarea cu ajutorul mojarului, în laborator această operaţie se poate face şi cu ajutorul morii cu bile.

Pentru aceasta se cântăreşte 100 - 150 g material solid (cum ar fi NaCl) şi se introduce în moara cu bile după care se închide capacul. Materialul este lăsat pentru sfărâmare timp de 5 - 10 minute, în funcţie de duritatea particulelor materialului solid. După terminarea sfărâmării, materialul mărunţit se aduce cantitativ deasupra primei site de la maşina de sortat, care realizează sortarea materialului, în vederea stabilirii **curbei de distribuţie diferenţială** în funcţie de diametrul particulelor solide înainte şi după sfărâmare.

Se vor avea în vedere următoarele date experimentale:

Diametrul ochiurilor sitei (în mm)	Greutatea sitei (în grame) (a)	Greutatea sitei + material rămas înainte de sfărâmare (b)	m_1 =(b-a) (în grame)	Greutatea sitei + material rămas după sfărâmare (c)	m_2 =(c-a) (în grame)

Se reprezintă grafic m_1 (g) și m_2 (g) în funcție de Φ mm obținând curba granulometrică a materialului. Precizăm că operația de clasare (sortare), după modul cum se realizează, este de două feluri :

- volumetrică;
- gravimetrică.

Clasarea volumetrică (ciuruirea sau cernerea) se face cu ajutorul unor utilaje numite site sau ciururi. Ea se bazează pe diferența dintre dimensiunile particulelor materialului mărunțit, permițând obținerea de clase de materiale (fracțiuni).

Clasarea gravimetrică se bazează pe diferența dintre vitezele de cădere a particulelor de material de diferite dimensiuni în fluide.

Fiecare component al utilajului folosit pentru clasarea materialului mărunțit (fiecare sită) se caracterizează printr-o așa zisă **suprafață utilă** de clasare. Cu cât această suprafață este mai mare cu atât și clasarea este mai rapidă. Această suprafață utilă este de aproximativ 50 - 60% din suprafața totală.

Clasarea (sortarea) se realizează prin refuz sau prin trecere.

La clasarea prin refuz, materialul este adus pe suprafața de clasare cu ochiurile cele mai mari unde se obține refuzul R_1 și o trecere care ajunge pe o suprafață de clasare cu ochiuri mai mici, unde de asemenea rezultă un refuz R_2 și o trecere care ajunge pe o suprafață de clasare cu ochiuri și mai mici. Procesul se continuă în funcție de numărul de site ale utilajului de sortare. În cazul ***clasării prin trecere***, materialul este adus pe suprafața de clasare cu ochiurile cele mai mici unde rezultă o trecere T_s iar refuzul merge mai departe pe suprafața cu ochiuri mai mari. În laborator se va executa o sfărâmare fină (măcinare) în moara cu bile a NaCl, urmată de o clasare.

Clasarea în laborator se face prin refuz, folosindu-se un utilaj de sortare format din mai multe site așezate unele peste altele în ordinea descrescătoare a diametrului sitelor. Aceste site se fixează pe vibratorul electric. Se cântărește în prealabil

fiecare sită şi se notează greutatea ei înainte de sortare. Materialul de clasat (NaCl) cântărit cu o granulaţie grosieră este adus pe sita nr. 1 (sita superioară) cu ochiurile cele mai mari. Se fixează setul de site cu ajutorul capacului şi se pune în mişcare vibratorul.

După 5 - 10 minute se opreşte vibratorul şi se cântăresc sitele cu materialul clasat (refuzurile R_1, R_2...). Se face diferenţa dintre cele două greutăţi ale sitei şi se află greutatea claselor obţinute (ale refuzurilor). Se reprezintă apoi grafic masa claselor (m_1) în funcţie de Φ al ochiurilor sitelor.

În continuare se adună refuzurile (clasele) de pe fiecare sită şi se supun mărunţirii cu ajutorul morii cu bile, după care se face o a 2-a sortare a materialului mărunţit în modul descris mai sus. Se cântăreşte fiecare sită cu materialul clasat, se face diferenţa între greutatea sitei cu material (refuzul) după sfărâmare şi greutatea iniţială a sitei obţinându-se masa claselor de material sfărâmat (m_2). Se reprezintă grafic masa claselor (m_2) în funcţie de diametrul ochiurilor fiecărei site.

Observaţie: Pentru reprezentarea grafică a celor două curbe granulometrice se va ţine seama de tabelul cu date experimentale menţionat mai sus.

7.3. Uscarea substanţelor solide mărunţite şi sortate

Ca şi fărâmiţarea (mărunţirea) şi sortarea substanţelor solide ce urmează a fi supuse analizelor de laborator în vederea determinării unor componenţi ce interesează practica industrială, uscarea acestor substanţe este o operaţie care face parte şi ea din categoria operaţiilor curente (de bază).

Ţinând seama de stabilitatea lor, substanţele solide pot fi uscate prin încălzire, la presiune joasă sau la presiune şi temperatură normală. Dacă substanţa solidă este stabilă, ea se usucă în etuve electrice termoreglabile. Operaţia de uscare se poate face şi cu ajutorul becurilor emiţătoare de radiaţii infraroşii, aşezate la distanţe convenabile. Se aşează substanţa pe o sticlă de ceas sau într-un cristalizor după care

se introduce în etuvă la o anumită temperatură (de obicei 105 - 115°C) fixată cu ajutorul termoregulatorului.

Substanța se consideră uscată atunci când menținută încă un timp oarecare în etuvă, nu mai scade în greutate.

Substanța uscată se introduce într-un balon curat și uscat care închide etanș după care se trimite la laboratorul de analiză calitativă și cantitativă.

Dacă substanța este instabilă la încălzire, uscarea se face la temperatură normală sub vid (de exemplu într-un exsicator cu vid) sau cu ajutorul unor substanțe avide de apă (într-un exsicator care conține, de exemplu H_2SO_4 conc., $CaCl_2$ sau P_2O_5). În acest caz, uscarea se face într-un timp mai îndelungat. Substanțele cristalizate cu una sau mai multe molecule de apă nehigroscopice (nu reține apa din aer), care trebuie să fie uscate fără a pierde apa de cristalizare, se usucă la temperatură și presiune normală. În acest scop, substanța se întinde pe o hârtie de filtru într-un strat de 8 - 10 mm, și se acoperă cu o altă hârtie de filtru, păstrându-se într-un loc uscat. După câteva ore se îndepărtează hârtia de deasupra, se amestecă substanța cu o baghetă de sticlă și se repetă operația de mai sus.

7.4. Determinarea umidității substanțelor solide

Deși se cunosc mai multe metode de determinare a umidității substanțelor solide, cea mai răspândită este **metoda cântăririi** unei anumite cantități de substanță înainte și după uscare.

În acest scop se introduce cantitatea de substanță cântărită (aprox. 5 g) într-o fiolă uscată până la greutate constantă. Se cântărește la balanța analitică și se introduce într-o etuvă termoreglabilă împreună cu capacul acesteia (uscarea se face în funcție de caracteristicile substanței). După un anumit timp se scoate fiola cu substanță, se acoperă cu capacul și se răcește într-un **exsicator**. Se cântărește și se repetă operația de uscare, răcire și cântărire, până când greutatea nu se mai modifică. Diferența dintre greutatea substanței la început (G_1) și

greutatea acesteia după uscare (G_2) reprezintă cantitatea de apă pierdută.

Umiditatea se calculează cu ajutorul relației:

$$U\% = \frac{G_1 - G_2}{G_2} * 100$$

7.5. Cântărirea

Operația de cântărire cu ajutorul balanței a jucat un rol extrem de important în demonstrarea legilor fundamentale ale combinațiilor chimice cât și în analiza gravimetrică.

În laboratoarele chimice se folosesc mai multe tipuri de balanțe și anume:

- ***balanțe tehno-chimice*** cu oscilații libere sau cu oscilații amortizate (cu precizia de 0,01 g), cu cutie de greutăți aparte, sau cu sistem automat de a pune greutățile fără a deschide cutia balanței, manevrându-se totul din afară. Din această categorie fac parte și **balanțele farmaceutice**. Un exemplu de acest fel este prezentat în figura 63.

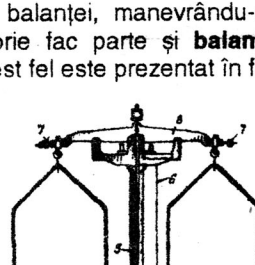


Fig. 63
Balanță farmaceutică.

După controlul orizontalității prin manevrarea șuruburilor 3 și 7, se așează materialul de cântărit pe talerul din stânga, iar

pe celălalt se pun greutățile, opritorul fiind în poziție închis. Se acționează apoi opritorul când se observă semnul de mișcare al acului indicator: dacă se înclină spre stânga înseamnă că greutățile puse sunt prea mari, iar dacă se înclină spre dreapta trebuie să se mai adauge greutăți. În ambele cazuri se scot sau se adaugă greutăți numai după ce balanța va fi închisă.

Cu balanța farmaceutică se fac cântăriri până la 1 kg.

- ***balanța analitică*** (cu precizie de 0,001 g) cu oscilații amortizate și sistem automat de a pune greutățile sub 1 g. Acest tip de balanță numit și balanță de mare precizie se utilizează numai la cântăriri foarte exacte făcute în analiza cantitativă.

Înainte de a face o cântărire trebuie respectate următoarele reguli:

- înainte de cântărire talerele balanței trebuie să fie perfect curate, să nu aibă pe ele urme de praf sau alte substanțe. Când se observă așa ceva, se curăță cu o periuță moale, sau cu o bucată de piele de căprioară;
- în timpul cântăririi, pentru a nu fi stingherită de curenți de aer, cântărirea se face numai prin ușile laterale;
- închiderea și deschiderea balanței se face încet, fără mișcări bruște, și acestea pentru a feri de uzură cuțitele de susținere;
- înainte de cântărire se controlează punctul 0 al balanței;
- balanța nu trebuie încărcată cu greutăți mari (sensibilitatea ei scade cu creșterea greutății așezate pe platan);
- când se face o cântărire, greutățile se așează pe platanul din dreapta în ordinea descrescătoare a greutăților, iar când se ajunge la călăreț, se închide ușița laterală din dreapta și numai după aceea se pune călărețul. Greutățile din cutia cu greutăți se pun pe platanul balanței numai cu penseta;
- substanțele se cântăresc numai în fiole de cântărire (din sticlă) iar manevrarea lor în timpul cântăririi se face cu ajutorul unei bande de hârtie împăturită de 2 - 3 ori. Ele nu se manevrează cu mâna.

În laboratoarele uzinale, facultăți sau licee se folosește în mod frecvent o balanță analitică semiautomată reprezentată în fig. 64, (b).

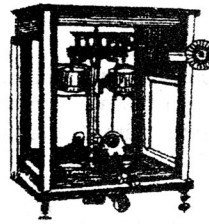


Fig. 64 (a)
Balanță analitică automată.

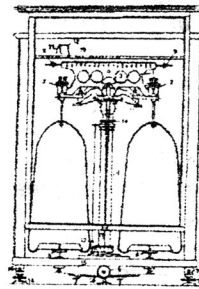


Fig. 64 (b)
Balanță analitică semiautomată.

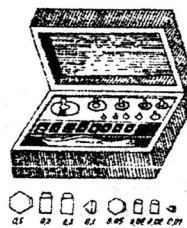


Fig. 64 (c)
Cutia cu greutăți.

Ea este alcătuită dintr-un picior (4), care are la partea superioară o plăcuță bine șlefuită de agat sau de oțel. Pe această placă se sprijină pârghia (1), cu brațele egale prin intermediul unei prisme triunghiulare (cuțit 3), tot din agat sau oțel. La capetele pârghiei la distanțe egale de cuțitul central, se găsesc alte 3 prisme (2) tot din agat sau din oțel, pe care se sprijină cârligele, de care se suspendă cele două talere (5). Pentru a feri de uzură muchiile prismelor care servesc drept puncte de sprijin pentru pârghie, respectiv pentru talerele balanței, acestea sunt folosite numai în timpul cântăririi; în repaus ele sunt ridicate cu ajutorul unui dispozitiv de oprire format din scăunașele (6), pârghiile (7) și butonul de manevrare (8). Brațele balanței sunt prevăzute la extremități cu câte un șurub pe care se deplasează câte o piuliță (9). Prin înșurubarea sau deșurubarea acestora se deplasează centrul de greutate al pârghiei (operație care asigură echilibrul balanței).

Brațele balanței au forma unei grinzi cu zăbrele sau cu găuri sau a unei rigle simple. Marginile celor două brațe sunt împărțite spre stânga și spre dreapta în câte 10 diviziuni mari, iar acestea la rândul lor au câte 5 subdiviziuni (10). Aceste gradații servesc la cântăriri de ordinul miligramelor și zecimilor de miligram, subdiviziuni care fiind prea mici, nu pot fi obținute cu greutăți așezate pe platan, ci cu ajutorul călărețului (11), care se poate fixa pe brațul balanței cu ajutorul cârligului (12). În centrul pârghiei balanței, în jos, se află un ac indicator (13). Acest ac oscilează în fața unui cadran fixat în partea inferioară și care are 20 de diviziuni; 10 în dreapta și 10 în stânga. Piciorul balanței este montat pe o placă orizontală (15); pentru a regla sensibilitatea balanței, pe acul indicator se află un șurub (14), care ridică sau coboară centrul de greutate al pârghiei. Întreaga balanță se află închisă într-un dulăpior cu pereți de sticlă care o protejează. Partea din față și pereții laterali se pot deschide pentru a permite reglarea balanței și manipularea greutăților și a fiolei de cântărire. Cutia balanței este așezată pe 3 picioare (16), prevăzute cu șuruburi prin care se reglează poziția balanței. Poziția corectă a balanței se poate stabili după firul cu plumb (17), suspendat pe piciorul balanței. Picioruşele cutiei balanței sunt așezate pe suporturi de cauciuc (18).

Balanțele analitice moderne sunt echipate cu un sistem de iluminare electrică, citirea miligramelor și zecimilor de miligram făcându-se pe o scală optică (ultimele două zecimale ale unei citiri).

În ultima vreme capătă extindere mai mare balanțele cu un singur taler.

Mai precizăm că în laboratoarele de cercetare se mai întâlnesc semimicrobalanțe (care permit efectuarea de cântăriri cu o precizie de cântărire de 0,01 mg) și microbalanțe (care permit efectuarea de cântăriri cu o precizie de cântărire de 0,001 mg).

Balanța analitică mai are în componența ei cutia cu greutăți [fig. 64 (b)].

Ea conține greutăți de la un gram până la 100 g, cu formă cilindrică (nichelate), iar subdiviziunile gramului sunt executate din tablă de aluminiu sau din platină și au formă pătrată. Greutățile în cutie sunt așezate în următoarea ordine : 100 g, 50 g, 20 g, 10 g, 10 g, 5 g, 2 g; 2 g; 1 g; 0,5 g; 0,2 g; 0,2 g; 0,1 g; 0,05 g; 0,02 g; 0,02 g; 0,01 g. În cutia cu greutăți se mai află penseta și lăcașurile greutăților sub 1 gram. Nu lipsește nici călărețul care servește la cântăriri până la a 4-a zecimală (0,0001g).

Balanțele analitice moderne automate nu posedă călărețul; ultimele zecimale (a 3-a și a 4-a) se citesc pe scala optică.

Metode de cântărire

Se cunosc 3 metode de cântărire:

- ***metoda directă*** (cântărirea simplă) se face punând obiectul de cântărit pe platanul din stânga, iar în dreapta se pun pe rând greutățile din cutie. Echilibrarea completă se face cu călărețul, care se așează pe pârghia din dreapta a balanței. Numărul greutăților folosite ne arată greutatea corpului.

- ***metoda dublei cântăriri*** sau metoda substituției constă în punerea pe platanul din dreapta al balanței a corpului

de cântărit, iar pe celălalt platan se pun alice fine până la echilibrare, constituind taraua. Se ridică corpul și se pun în locul lui greutăți din cutie și călărețul pe pârghia dinspre corpul cântărit, până la echilibrarea tarei. Greutățile puse din cutie și diviziunile indicate de călăreț reprezintă greutatea corpului.

- ***metoda cântăririi prin diferență*** se aplică atunci când trebuie să facem mai multe cântăriri succesive. Se pune pe platanul din dreapta o fiolă de cântărire ce conține substanța ce trebuie luată în analiză, iar pe platanul din stânga se pune o greutate cu puțin mai mare decât fiola cu substanță. Se adaugă apoi greutăți din cutie până când fiola cu substanță plus greutățile adăugate, echilibrează greutatea din stânga. Se transvazează apoi o parte din conținutul fiolei într-un vas și se procedează la o nouă cântărire, lucrând ca mai sus. În rezumat putem exemplifica astfel:

I 20 g = fiolă + substanță + 1,3534 g ┐ 0,1717 g substanță cântărită
II 20 g = fiolă + substanță + 1,5251 g ┘ ┐ 0,2193 g substanță cântărită
III 20 g = fiolă + substanță + 1,7444 g ┘

Se observă că pentru două probe de analizat s-au folosit doar trei cântăriri în loc de patru, făcând în felul acesta economie de timp.

7.6. Dizolvarea și dezagregarea

Încercând să definim fenomenul de dizolvare, acesta este un proces fizico-chimic la scară moleculară, care are loc între o substanță solidă, lichidă sau gazoasă, numită dizolvat (solut), și o altă substanță lichidă cu care vine în contact, numită dizolvant (solvent), proces care duce la formarea unei soluții (dispersie moleculară limpede și omogenă).

Trebuie să precizăm că în procesul de dizolvare nu trebuie să se producă reacții chimice. Astfel, nu poate fi considerată "dizolvare" acțiunea apei asupra sodiului metalic,

sau acțiunea unui acid oarecare asupra unui metal. În ambele cazuri au loc reacții chimice care modifică proprietățile componentelor; dacă se elimină apă prin evaporare se obține NaOH, în primul caz, și sarea metalului respectiv în al 2-lea caz.

Prin urmare soluțiile care rezultă în procesul de dizolvare, sunt amestecuri omogene în care componentele (solutul și solventul) își păstrează proprietățile individuale și nu se separă între ele.

Așa cum am amintit, *procesul de dizolvare constă în repartizarea moleculelor sau ionilor substanței care se dizolvă, printre moleculele dizolvantului.* Cu cât numărul de molecule sau ioni de substanță solidă desprinse este mai mare, într-un anumit timp, cu atât și procesul de dizolvare se face mai repede.

Viteza de dizolvare este influențată de temperatură, presiune (dar aceasta numai în cazul gazelor), *de gradul de mărunțire a substanței care se dizolvă, de natura dizolvantului, starea de agitație a sistemului etc.*

Dintre toți dizolvanții cel mai important este apa. Aceasta poate dizolva substanțe solide, lichide și gazoase. În practica de laborator *alegerea dizolvantului* este o problemă foarte importantă; de obicei, o substanță se dizolvă cu atât mai bine cu cât proprietățile chimice ale acesteia sunt asemănătoare cu ale dizolvantului. Astfel, hidrocarburile se dizolvă bine în hidrocarburi, combinațiile organice hidroxilice ca și bazele tari (hidroxizi) se dizolvă ușor în alcooli inferiori (metanol, etanol), combinațiile carbonilice în acetonă etc.

Această regulă empirică se explică prin tipul de legătură al combinațiilor care se dizolvă.

Dacă moleculele dizolvantului sunt nepolare sau slab polare (cazul eterului etilic), acesta va dizolva ușor substanțele nepolare sau slab polare; eterul nu va dizolva combinațiile cu polaritate mare și nici combinațiile ionice. Invers, dacă dizolvantul este puternic polar (cazul apei), aceasta va dizolva bine combinațiile ionice precum și combinațiile cu molecule polare; *grăsimile nu se dizolvă în apă, dar sunt foarte solubile*

în benzină sau eter de petrol. Tot așa iodul elementar care se dizolvă foarte greu în apă, se dizolvă bine în alcool (tinctură de iod), care este o soluție de iod în alcool.

Precizăm că la alegerea dizolvantului trebuie să mai ținem seama atât de **punctul de fierbere** al acestuia cât și de **punctul de congelare**, respectiv volatilitatea sa relativă; punctul de fierbere și volatilitatea unui dizolvant sunt determinate nu numai de mărimea masei moleculare, ci și de polaritatea sa. *Moleculele dizolvanților polari fiind în mare măsură asociate, au presiunea de vapori joasă și prin urmare punct de fierbere ridicat, iar volatilitatea redusă.* În tabelul de mai jos sunt redate punctele de fierbere și volatilitatea relativă a unor dizolvanți organici (volatilitatea relativă se stabilește prin determinarea duratei de evaporare a 0,5 ml dizolvant, aplicat pe o hârtie de filtru, considerându-se volatilitatea eterului egală cu 100).

Tabelul 1.

Punctul de fierbere și volatilitatea relativă a unor dizolvanți organici.

Dizolvantul	Punctul de fierbere °C	Volatilitatea relativă
Acetona	56	47,6
Acetat de etil	78	45,5
Alcool etilic	78	12,0
Benzen	80	33,3
Alcool metilic	65	15,9
Alcool n-propilic	97	9,0
Monoclor-benzen	132	8,0

Dacă apa este cel mai important dizolvant, este important să știm că solubilitatea substanțelor anorganice în apă este diferită. Unii compuși anorganici sunt practic insolubili în apă ($BaSO_4$), alții sunt puțin solubili în apă, majoritatea însă sunt ușor solubili sau foarte solubili. Solubilitatea compușilor organici crește cu temperatura.

Solubilitatea substanțelor anorganice în dizolvanți organici este în general redusă, mai ales când acestea au polaritate mică. În practică cel mai utilizat dizolvant organic este metanolul. În general sărurile de sodiu se dizolvă mai bine în metanol decât cele de potasiu, în timp ce azotații și sulfații anhidri se dizolvă foarte greu în metanol.

Determinarea curbei de solubilitate a azotatului de potasiu

Pentru efectuarea acestei lucrări sunt necesare următoarele materiale: eprubetă de 60 ml prevăzută cu un dop cu două orificii, termometru, agitator de sârmă, pipetă de 10 ml, trepied cu sită de azbest, pahar Berzelius de 250 ml, bec de gaz, balanță tehnică și KNO_3.

Modul de lucru

Se cântăresc 12 g KNO_3 într-o eprubetă de 60 ml, la care se adaugă, cu ajutorul unei pipete, 10 ml apă distilată. Se astupă eprubeta cu un dop în care este fixat un termometru și agitatorul de sârmă, așa cum se vede din fig. 65.

Se așează eprubeta astfel pregătită într-un pahar cu apă caldă, pe un trepied cu sită de azbest și se continuă încălzirea până la dizolvarea KNO_3 agitând din timp în timp conținutul eprubetei. După ce s-a dizolvat toată substanța se scoate eprubeta din pahar și se lasă să se răcească treptat. În momentul în care se observă apariția primelor cristale de KNO_3 se citește temperatura care se notează în coloana 3 a tabelului de mai jos.

Tabelul 2.

Grame substanță	Grame apă	Temperatura de cristalizare	Solubilitatea substanței
1	2	3	4
12	10		
12			
12			
12			
12			

Se demontează dopul eprubetei și se adaugă cu o pipetă 5 ml apă distilată. Dacă apa adăugată produce precipitarea KNO_3, se încălzește eprubeta în paharul cu apă până la dizolvarea precipitatului, apoi se procedează din nou ca mai sus.

De data aceasta se va citi la termometru temperatura la care 12 g substanță saturează 15 g apă. Se notează și această temperatură în tabel. Se repetă încă de 3 ori operația de adăugare a 5 ml H_2O, încălzire, răcire și citirea temperaturii la care apar cristalele. În felul acesta se va completa coloana **3** a tabelului. Din datele notate în tabel se calculează solubilitatea corespunzătoare fiecărei temperaturi cu ajutorul relației:

$$\text{Solubilitatea} = \frac{\text{grame solvat} * 100}{\text{grame solvent}}$$

și se notează datele obținute în coloana **4** a tabelului.

Se trasează apoi curba solubilității KNO_3 în funcție de temperatură [fig. 66].

Altfel spus: pentru pregătirea unor soluții saturate de KNO_3 în 100 g H_2O la diferite temperaturi, sunt necesare următoarele cantități de substanță:

Temperatura în °C: 0, 20, 40, 60, 80, 100
KNO_3 în grame: 13,3; 31,5; 63,9; 109,9; 169; 245.

Din aceste date se vede că solubilitatea KNO_3 crește cu temperatura.

Reprezentând într-un sistem de coordonate datele de mai sus se obține curba de solubilitate a KNO_3. Nu trebuie să uităm că *dizolvarea este însoțită de efecte termice, variații de volum etc.*

De exemplu dacă introducem câteva cristale de KNO_3 în apă, soluția obținută are o temperatură mult mai scăzută decât apa inițială, și anume, s-a calculat că la dizolvarea unui mol de KNO_3 se absorb 8,6 Kcal. Scăderea temperaturii în urma dizolvării KNO_3 se datorează desfacerii rețelei cristaline a substanței respective în ioni de K^+ și ioni de NO_3^-, ioni care se răspândesc în întreaga masă a dizolvantului (a apei). Dar desfacerea rețelei cristaline a KNO_3 în ioni se face cu consum de energie pe care KNO_3 o ia sub formă de căldură din mediul în care se găsește, răcindu-l. S-a observat că în unele cazuri în timpul dizolvării are loc o creștere a temperaturii. Acest lucru ne face să credem că paralel cu dizolvarea pot avea loc reacții chimice. Astfel, introducând în apă câteva cristale albastre de $CuSO_4 \cdot 2H_2O$, acestea se dizolvă și rezultă o soluție albastră a cărei temperatură este mai scăzută decât a apei în care s-a dizolvat.

Dacă această sare se încălzește, se obține $CuSO_4$ anhidru, pulbere albă. Introducând această pulbere în apă, se revine la culoarea albastră, dar soluția obținută are o temperatură mai ridicată decât a apei în care s-a dizolvat această pulbere albă. Faptul că temperatura acestei soluții de $CuSO_4$ anhidru în apă este mai ridicată se datorează **unui fenomen de hidratare** (de legare a moleculelor de apă de moleculele de $CuSO_4$) rezultând hidratul său $CuSO_4 \cdot 2H_2O$. Degajarea de căldură s-a mai observat și la dizolvarea H_2SO_4 în apă când rezultă hidrați de tipul $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ etc. Din aceste exemple putem conchide că **dizolvarea** este un proces endoterm, iar **hidratarea** este un proces exoterm.

Efectul termic global al procesului de dizolvare este suma algebrică a acestor două efecte termice; el va fi negativ sau pozitiv, în funcție de cele două efecte termice.

Cantitatea de căldură absorbită sau degajată prin dizolvarea unui mol de substanță poartă numele de ***căldură de dizolvare.***

Pentru determinarea căldurii de dizolvare a unei substanțe este suficient să cunoaștem cantitatea de substantă dizolvată (masa soluției) și efectul termic rezultat prin dizolvarea substanței respective.

Așa de exemplu, putem calcula căldura de dizolvare a KCl. Să considerăm că se dizolvă 10 g KCl în 290 g H_2O, temperatura soluției scade cu 2°C (căldura specifică a acesteia se consideră egală cu 1), vom calcula mai întâi cantitatea de căldură absorbită în timpul dizolvării cu ajutorul relației:

$$Q = m*c*\Delta t;$$

$$Q = (290 + 10)*2 = 600 \text{ cal} = 0,6 \text{ Kcal}.$$

Dar cum cantitatea de căldură este proporțională cu cantitatea de KCl dizolvată, căldura de dizolvare a KCl se calculează după următorul raționament:

10 g KCl dizolvată absoarbe 0,6 Kcal
1mol KCl (74,5 g).....x

$$x = \frac{74,5*0,6}{10} = 4,4 \text{ Kcal/mol}$$

Să urmărim în continuare **determinarea experimentală a căldurii de dizolvare în cazul sulfatului de cupru anhidru.**

Am amintit că efectul termic (cantitatea de căldură) ce însoțește dizolvarea unui mol de substanță într-un anumit solvent poartă numele de căldură de dizolvare. Cu alte cuvinte, procesul de dizolvare este însoțit întotdeauna de efecte calorice, efecte ce au drept consecință variația entalpiei sistemului (ΔH).

Modul de lucru

Se foloseşte un calorimetru de tip Berthelot care constă dintr-un vas Dewar în care se află un termometru şi un agitator de sticlă pentru omogenizarea soluţiei, respectiv a temperaturii. Vasul Dewar este fixat pe suporturi de plută în interiorul unui vas de protecţie. Se introduc în vasul Dewar 100 ml apă distilată şi se citeşte temperatura iniţială a apei t_1 (°C). Se cântăresc la balanţa analitică o cantitate de 3 - 4 g $CuSO_4$ anhidru ce urmează a fi introdusă în calorimetru. După introducere, se agită soluţia obţinută şi se citeşte temperatura t_2 (°C) după dizolvarea completă a substanţei.

Se calculează apoi căldura de dizolvare a $CuSO_4$ cu ajutorul relaţiei cunoscute din calorimetrie :

$$Q = [(m_1 + m_2) * c_s + C] * \Delta t^\circ$$

unde:

m_1 = masa apei din calorimetru (100ml);

m_2 = masa substanţei ($CuSO_4$ anhidru), 3 - 4 g;

c_s = căldura specifică a apei = 1 cal/gram*grad;

C = constanta calorimetrului, care este aprox. 100 cal/grad, adică 418 J/grad.

Entalpia de dizolvare calculată pentru un mol de substanţă dizolvată va fi :

$$\Delta H = \frac{Q}{n} \quad \text{în care:} \quad n = \frac{m_2}{M_2} \quad \text{adică} \quad \Delta H = \frac{Q * M_2}{m_2}$$

unde:

M_2 = masa moleculară a $CuSO_4$ (159,6 J/mol) iar m_2 este cantitatea de $CuSO_4$ anhidru cântărit (3 - 4 g).

Urmând acelaşi mod de lucru se va determina ΔH şi în cazul NH_4NO_3.

Amestecuri răcitoare

Fenomenul de scădere a temperaturii prin dizolvarea unor substanţe în apă este folosit pentru răcirea artificială

(prepararea amestecurilor răcitoare). Astfel prin dizolvarea a 100 g NH_4NO_3 în 100 g H_2O soluția se răcește până la -5°C. Rezultate mai bune se obțin atunci când amestecurile răcitoare se fac cu zăpadă în loc de apă, deoarece în acest caz are loc o absorbție mai mare de căldură (pentru dizolvarea substanței și pentru topirea zăpezii).

De exemplu, dacă se amestecă 100 g zăpadă cu 22 g NH_4Cl, temperatura scade la -15,8°C, cu 30,7 g NaCl scăderea ajunge la -21,2°C iar cu 143 g $CaC_2{*}6H_2O$ temperatura scade până la -55°C. Aceste amestecuri răcitoare sunt utilizate în sintezele chimice.

Dezagregarea: *este operația prin care o substanță insolubilă este transformată într-un alt compus chimic, solubil în apă, în acizi, în baze sau săruri.*

Modul de lucru

Substanța de analizat: pirită, calcopirită, galenă, blendă, bauxită, apatite, silicați, se mărunțește fin, apoi se amestecă cu 3 - 6 părți dintr-un amestec conținând Na_2CO_3 anhidru sau NaOH solid și $NaNO_3$ sau $KClO_3$ (primele substanțe au rolul de fondanți, iar ultimele de agenți oxidanți); amestecul realizat se introduce într-un creuzet de platină sau de nichel și se calcinează treptat până la 900 - 1200°C. Creuzetul cu topitura respectivă se lasă să se răcească, apoi se introduce într-un pahar Berzelius plin pe jumătate cu o soluție de HCl diluat.

Dacă dizolvarea are loc prea încet, se poate grăbi prin agitare și lovire ușoară cu bagheta. Paharul trebuie să fie suficient de mare pentru ca lichidul să nu fie aruncat afară datorită efervescenței puternice din cauza CO_2-ului. În cazul în care nu s-a dizolvat întreaga cantitate de material înseamnă că dezagregagrea nu a fost completă. Pentru a se evita acest lucru este bine ca de la început să se adauge suficient amestec fondant, iar calcinarea să dureze circa o oră, chiar la suflător. În cazul dezagregării compușilor de arsen, staniu sau unele aliaje ușoare se mai utilizează ca fondanți în afară de Na_2CO_3 și NaOH, $NaHSO_4$ și chiar sulful. Dacă dezagregarea

unui aliaj are loc în acid azotic concentrat rezultă un precipitat alb gelatinos, acesta conține staniu (aliaj de Cu-Sn cunoscut sub numele de bronz) care sub acțiunea acidului azotic trece în acid metastanic; precipitatul rămas se filtrează și se calcinează la SnO_2. Soluția rezultată (filtratul) servește la determinarea cationilor ce însoțesc aliajul (în speță cuprul) aplicând metoda electrogravimetrică. Pentru dezagregarea oțelurilor speciale se folosesc amestecuri de acizi.

În practica de laborator se vor executa demonstrativ următoarele tipuri de dezagregări considerate mai des folosite în laboratorul de analize de minereuri și aliaje și anume:

1. Dezagregarea uscată alcalină a unui sulfat ($BaSO_4$) insolubil sau a unui silicat natural folosind amestecul de Na_2CO_3 + $Na_2B_4O_7$, NaOH sau KOH (singuri sau în amestec) în raport de 2:1 sau 3:1. Operația se execută în creuzet de platină timp de o oră și jumătate. În acest caz se recomandă ca amestecul fondant să fie de 10 - 20 de ori mai mare decât greutatea substanței de dezagregat. În paralel se va face și o dezagregare a unei bauxite în prezență de NaOH sau KOH în rotule în creuzet de argint (masa de KOH sau NaOH să fie de circa 5 - 6 ori mai mare decât masa substanței de dezagregat).

2. Dezagregarea unor aliaje (bronz sau alamă în HNO_3 conc.) așa cum am mai menționat mai sus.

3. Dezagregarea unui oțel cu conținut în mangan în vederea determinării cantitative a manganului. În acest caz ca agent de dezagregare se folosește un amestec de acizi format din H_2SO_4 + H_3PO_4 (în circa 500 ml apă se toarnă 150 ml H_2SO_4 conc. și 150 ml H_3PO_4 cu ρ = 1,7 g/ml). După răcire se completează cu apă la 1000 ml. Dacă oțelul conține și crom, dezagregarea se face în aceleași condiții urmărindu-se apoi determinarea cromului.

Se poate face și dezagregarea unui oțel cu conținut de W, în vederea determinării wolframului. În acest caz dezagregarea se face cu amestec de acizi format din 165 ml

H_3PO_4 (ρ = 1,7 g/ml) și H_2SO_4 (ρ = 1,84 g/ml). Se prepară mai întâi un amestec de 165 ml H_3PO_4 și 150 ml H_2SO_4 în 600 ml apă, iar după răcire se aduce la balon cotat de 1000 ml.

Dacă oțelul conține V, și urmărim determinarea lui, dezagregarea se face cu amestec de acizi format din 220 ml HNO_3 conc. (ρ = 1,7 g/ml) și 200 ml H_3PO_4 (ρ = 1,7 g/ml) la balon cotat de 1 litru. Fără a spune că am epuizat toate tipurile de dezagregări, studenții trebuie să cunoască deocamdată în cadrul lucrărilor de laborator doar câteva tipuri de dezagregări ca operațiuni pregătitoare pentru laboratorul special de *"analize de minereuri și aliaje"*.

7.7 Prepararea (obținerea) soluțiilor

Așa cum am mai amintit, o soluție este un sistem omogen format din două sau mai multe componente ale căror proprietăți pot fi variabile. Ele fac parte din marea clasă a sistemelor disperse. Se numește sistem dispers, acel sistem format din cel puțin două substanțe dintre care una predomină și în care se găsește răspândită cea de a doua substanță sub formă de ioni sau molecule. Substanța care predomină în sistem și în care se face dispersia se numește **mediu de dispersie** iar substanța dispersată (răspândită) în mediul de dispersie se numește **fază dispersă** sau **dispersoid**. După mărimea particulelor fazei dispersate (ale dispersoidului) se deosebesc 3 feluri de sisteme disperse :

- *dispersii moleculare* (soluții reale) la care dimensiunile particulelor fazei dispersate sunt mai mici de 1 mμ, particulele nu pot fi observate nici cu ochiul liber și nici la microscop;

- *dispersii coloidale* (soluții coloidale), la care dimensiunile particulelor fazei dispersate sunt mai mari decât 1 mμ dar mai mici de 100 mμ. Particulele coloide pot fi observate la ultramicroscop;

- *dispersii grosiere* (suspensiile și emulsiile), la care dimensiunile particulelor dispersate sunt mai mari de 100 mμ și pot fi observate cu ochiul liber. Cele două faze de dispersie se pot separa între ele; faza dispersată se poate depune în câmp

gravitațional dacă are o densitate mai mare decât a mediului de dispersie, sau se poate ridica la suprafața mediului de dispersie, dacă are o densitate mai mică decât mediul de dispersie.

Dintre toate sistemele de dispersie cel mai important pentru chimia analitică sunt dispersiile moleculare (soluții reale), fapt pentru care *trebuie să știm cum se obține o soluție, cum se păstrează precum și modul de preparare a unei soluții în funcție de concentrație (înțelegând prin concentrație cantitatea de substanță dizolvată într-o anumită cantitate de dizolvant sau de soluție).*

Pentru obținerea unei soluții de o anumită concentrație în primul rând trebuie să dispunem de anumite vase de laborator (pahare Berzelius sau Erlenmayer, baloane cotate, menzuri, pâlnii cu deschizătura largă și coada scurtă, capsule de porțelan etc.), bine spălate și uscate. Se cântărește mai întâi la balanța analitică sau tehnică (în funcție de exactitatea concentrației soluției ce urmează a fi obținută), se aduce apoi substanța într-un pahar menționat anterior sau într-un balon cotat prin intermediul unei pâlnii cu deschiderea largă și coada scurtă. Se toarnă prin pâlnie aproximativ jumătate din cantitatea de apă necesară conform calculului, se agită manual vasul până la dizolvarea completă, după care se adaugă restul de apă. Dacă soluția se prepară într-un pahar de laborator, cantitatea de dizolvant se măsoară cu un cilindru gradat, iar dacă soluția se prepară într-un balon cotat, cantitatea de dizolvant se adaugă până la cota balonului.

Soluțiile de alcalii se prepară de obicei în capsule de porțelan deoarece soluția se încălzește la dizolvare, iar sticla este atacată de alcalii. Cu toate acestea, în practica analitică soluțiile de NaOH sau KOH 0,1 n se prepară în baloane cotate de 1000 ml după care se decantează pentru păstrare în sticle cu dop de cauciuc. Soluțiile de acizi (HCl, H_2SO_4, HNO_3 etc.) se prepară tot cu ajutorul baloanelor cotate de 1000 ml (dacă dorim o concentrație a acestora de 0,1 n). Se măsoară într-un cilindru gradat cantitatea necesară de acid care se aduce într-un balon cotat de 1000 ml, de exemplu, în care se găsește

circa 1/5 din cantitatea de apă prescrisă, se amestecă bine soluția, apoi se adaugă încă 1/5 apă, după care se toarnă întreaga cantitate până la cotă. Nu este permisă turnarea apei peste H_2SO_4, deoarece datorită încălzirii puternice a soluției ea este împroșcată în afara vasului producându-se accidente.

Soluțiile de concentrație aproximativă se filtrează întotdeauna dacă pentru obținerea lor s-au folosit substanțe tehnice.

Pentru păstrarea soluțiilor odată preparate se decantează în sticlă cu dop rodat sau de cauciuc și se etichetează, notându-se denumirea, formula chimică, concentrația și data preparării. Soluțiile sensibile la lumină se păstrează în sticle colorate, iar cele sensibile la vapori de apă sau la acțiunea CO_2 se păstrează în sticle ale căror dopuri sunt prevăzute cu tuburi de $CaCl_2$ anhidră sau de hidroxizi alcalini.

Menționăm că apa distilată folosită la obținerea soluțiilor se păstrează în flacoane cu dop rodat, dar nu un timp prea îndelungat, neutralitatea ei verificându-se periodic cu ajutorul metiloranjului.

Să urmărim în continuare prepararea unor soluții ținând seama de concentratia lor (cantitatea de substanță dizolvată într-o anumită cantitate de dizolvant sau de soluție).

După cantitatea de substanță dizolvată, adică după concentrație, se deosebesc: ***soluții diluate și soluții concentrate, soluții saturate, nesaturate și suprasaturate.***

Soluțiile diluate sunt acele soluții care conțin cantități mici de substanță dizolvată, iar soluțiile care conțin cantități mai mari de substanță dizolvată sunt **soluții concentrate**. De exemplu, o soluție care conține 1 g Na_2CO_3 în 100 g apă este o soluție diluată, iar dacă soluția conține 21 g Na_2CO_3 este o soluție concentrată.

Soluția saturată este soluția care în anumite condiții de temperatură și presiune nu mai dizolvă o nouă cantitate de substanță adăugată; la adaosul unui surplus de substanță solidă aceasta nu se mai dizolvă și se depune ca atare pe fundul vasului.

Putem considera drept soluții saturate, acele soluții ce conțin la 20°C în 100 g apă 36 g NaCl, 21g $CuSO_4*5H_2O$, 37,5 g $NaSO_4*7H_2O$ etc.

Cantitățile de substanță dizolvată menționate care au dus la o soluție saturată, se consideră a fi atins ***limita de solubilitate.***

Toate celelalte soluții, care conțin dizolvate substanțe în cantități sub limita lor de solubilitate, se numesc ***soluții nesaturate.***

Întâlnim și situații când o soluție are un conținut de substanță dizolvată mai mare decât în cazul când aceasta ar fi fost saturată. În această situație este vorba de o ***soluție suprasaturată.***

Să considerăm de exemplu, o soluție saturată de $Na_2S_2O_3*5H_2O$ în 100 g apă preparată la 40°C prin dizolvarea a 102 g substanță. Se îndepărtează prin filtrare excesul de tiosulfat și se răcește soluția la 20°C. Observăm că după răcirea soluției nu apar cristale de tiosulfat, deși conținutul de substanță dizolvată (102 g) este mult mai mare decât cel corespunzător temperaturii respective (70 g).

O astfel de soluție poartă numele de soluție ***suprasaturată****. Soluțiile suprasaturate sunt însă nestabile,* deoarece substanța dizolvată cristalizează ușor prin simpla agitare, sau prin adăugarea unui cristal din substanța dizolvată.

Nu trebuie să uităm că soluțiile saturate nu pot fi considerate totdeauna și soluții concentrate. Astfel o soluție saturată de $Ca(OH)_2$ care conține la 20°C 0,12 g substanță în 100 g apă, nu este o soluție concentrată. Tot așa o soluție de NaCl care conține 28 g NaCl în 100 g apă nu este o soluție saturată pentru că limita de saturare este de 36 g NaCl în 100 g apă. Soluția respectivă de NaCl se consideră drept o soluție concentrată dar nicidecum saturată.

Trebuie să menționăm că în analiza chimică se pune un accent deosebit pe exprimarea cantitativă cât mai exactă a concentrației unei soluții.

După modul cum se exprimă concentrația unei soluții, acestea sunt de mai multe feluri:

a) *Soluții de concentrație procentuală* *(în greutate) care prin definiție reprezintă cantitatea în grame de dizolvat în 100 g de soluție.*

Dacă vom nota cu **g** cantitatea de substanță dizolvată, în grame și cu **G** grame soluția care conține **g** grame substanță dizolvată rezultă că 100 grame soluție va conține $\frac{g}{G}*100$ substanță dizolvată, din definiție.

Prin urmare $\frac{g}{G}*100$ reprezintă concentrația procentuală a substanței dizolvate iar $\frac{G-g}{g}*100$ reprezintă concentrația procentuală a dizolvantului. Să ne imaginăm 420 g soluție NaOH ce conține 68,4 g NaOH pur. Pentru a calcula concentrația procentuală a NaOH și a apei, folosim relația de mai sus:

$$\frac{g}{G}*100 = \frac{68,4}{420}*100 = 16,2\%$$

$$\frac{G-g}{G}*100 = \frac{420-68,4}{420}*100 = 83,8\%.$$

Deci 100 g soluție NaOH conține 16,2 g NaOH și 83,8 g H_2O.

Presupunând acum că e vorba de 420 g apă (dizolvant) în care se află dizolvat 68,4 g NaOH, concentrația procentuală a NaOH și a apei din soluție se vor calcula aplicând aceleași relații ținând seama că:

$g = 68,4$ g $G = 420 + 68,4 = 488,4$ g atunci:

$$\frac{g}{G}*100 = \frac{68,4}{488,4}*100 = 14\%;$$

$$\frac{G-g}{G}*100 = \frac{420}{488,4}*100 = 86\%.$$

Deci, 100 g soluție NaOH conține 14 g NaOH și 86 g apă.

Suma concentrațiilor procentuale ale componenților unei soluții este considerată ca fiind egală cu 100 și este constantă. Folosind o altă relație cunoscută chiar din clasa a VII-a, concentrația procentuală c% a unei soluții se poate afla și astfel:

$$c\%\ (soluție) = \frac{m_d}{m_s} * 100$$

știind că $\mathbf{m_d}$ **este masa substanței dizolvate** (în cazul nostru 68,4 g și care este chiar **g**), **masa soluției** $\mathbf{m_s}$ (în cazul nostru este chiar **G** = 420 + 68,4 = 488,4 g):

$$c\%\ soluție = \frac{68,4}{488,4} * 100 = 14\%.$$

Cu alte cuvinte concentrația procentuală a substanței dizolvate va reprezenta chiar concentrația soluției.

b) ***Soluții de concentrație molară*** *(molaritatea) care reprezintă numărul de moli de substanță dizolvată într-un litru de soluție (mol/l) și care se notează cu litera* ***m.*** Litera **m** este însoțită de un coeficient care reprezintă numărul de moli conținuți în 1000 ml soluție. De exemplu, o soluție de NaCl, care conține 2 mol-gram/l este o soluție dublu molară și se notează cu 2 m. Cantitatea, în grame, de NaCl care corespunde va fi 2*58,5 = 117 g, 58,5 fiind masa moleculară a NaCl. Tot așa putem prepara și solutii mai diluate de NaCl și anume: 0,1 m (decimolară), 0,01 m (centimolară) etc.

Exprimarea concentrației unei soluții prin molaritate prezintă interes practic, deoarece volume egale de soluții de aceeași concentrație molară conțin același număr de particule dizolvate (ioni sau molecule).

Molaritatea unei soluții poate fi calculată cu ajutorul relației $m = \frac{n}{V_s}$ în care **m** este molaritatea; **n** este numărul de moli de substanță; V_s este volumul soluției în litri.

Dar numărul de moli conținuți în soluție **n** se calculează cu ajutorul relației:

$$n = \frac{m_d}{M}$$

în care:

m_d = masa substanței dizolvate;

M = masa muleculară a substanței.

Ținând seama de cele două relații, molaritatea unei soluții va fi:

$$m = \frac{m_d}{M * V_{sol}}$$

De exemplu, într-un balon cotat de 250 ml se dizolvă 8,4 g KOH și se aduce cu apă la semn.

$$\text{Molaritatea (m)} = \frac{n}{V_s};$$

$$n = \frac{m_d}{M} = \frac{8,4}{56} = 0,15 \text{ moli}$$

$$m = \frac{n}{V_s} = \frac{0,15}{250} = 0,6 \text{ m.}$$

c) *Soluții de concentrație molală* care se exprimă prin numărul de molecule gram (moli) de substanță dizolvată în 1000 g de dizolvant.

Adică:

$$M = \frac{\text{moli substanță dizolvată}}{1000 \text{ g dizolvant}}$$

Ținând seama de următoarele notații și anume:

n = cantitatea de substanță dizolvată, exprimată în moli

G_s = cantitatea de dizolvant exprimată în grame. Din definiție rezultă că: dacă $\mathbf{G_s}$ grame dizolvant conține **n** moli de substanță dizolvată, aceasta înseamnă că 1000 g dizolvant conțin $n * \frac{1000}{G_s}$ moli de substanță dizolvată.

Deci M (molalitatea soluției) = $n * \frac{1000}{G_s}$

De exemplu, în 50 g apă se dizolvă 8 g NaOH. Molalitatea soluției M = $n * \frac{1000}{G_s}$;

$$n = \frac{8 \text{ g NaOH}}{40 \text{ g/mol}} = 0{,}2 \text{ moli NaOH}$$

$$M = 0{,}2 * \frac{1000}{50} = 4 \text{ moli NaOH/1000 g apă.}$$

d) *Soluții a căror concentrație este exprimată prin fracție molară.*

Prin definiție fracția N_i molară reprezintă raportul dintre numărul de moli al unui component și numărul de moli ai tuturor componenților din soluție.

$$N_i = \frac{m_i}{m_1+m_2+...m_i}.$$

Suma fracțiilor molare a tuturor componenților unei soluții este egală cu unitatea.

Dacă vom nota cu $\mathbf{n_d}$ numărul de moli de substanță dizolvată conținută într-o cantitate oarecare de soluție (de exemplu în 100 g soluție) și cu $\mathbf{n_s}$ numărul de moli dizolvant conținut în aceeași cantitate de soluție, prin definiție:

$$\frac{n_d}{n_d + n_s} = X_d \text{ (fracția molară a substanței dizolvate);}$$

$$\frac{n_s}{n_d + n_s} = X_s \text{ (fracția molară a dizolvantului).}$$

În 160 g soluție de KCl (**G**) se găsesc 14,9 g KCl (**g**). Să se calculeze concentrația de KCl și a apei, exprimată în fracții molare.

Calculăm mai întâi numărul de moli de KCl din soluție astfel:

$$n_d = \frac{g_{KCl}}{M_{KCl}};$$

$$n_d = \frac{14,9}{74,5} = 0,20 \text{ moli.}$$

Calculăm numărul de moli de apă din soluție:

$$n_s = \frac{G - g_{KCl}}{M_{H_2O}} = \frac{145,1}{18} = 8,06 \text{ moli;}$$

unde M_{KCl} și M_{H_2O} sunt respectiv masele moleculare ale KCl și a apei, exprimate în grame.

Fracția molară a substanței dizolvate:

$$X_d = \frac{n_d}{n_d + n_s} = \frac{0,20}{0,20+8,06} = 0,024.$$

Fracția molară a dizolvantului:

$$X_s = \frac{n_s}{n_d + n_s} = \frac{8,06}{0,20+8,06} = 0,976.$$

Suma $X_d + X_s = 0,024 + 0,976 = 1,00$

Dar să urmărim și exemplul următor:

În 160 g apă (G_s) s-au dizolvat 14,9 g KCl (g_{KCl}).

Să se calculeze concentrația KCl și a apei exprimată în fracție molară:

$$n_d = \frac{g_{KCl}}{M_{KCl}} = \frac{14,9}{74,5} = 0,20;$$

$$n_s = \frac{G_s}{M_{H_2O}} = \frac{160}{18} = 8,88;$$

$$X_d = \frac{n_d}{n_d + n_s} = \frac{0,20}{0,20+8,88} = 0,022;$$

$$X_s = \frac{n_s}{n_d + n_s} = \frac{8,88}{0,20+8,88} = 0,978.$$

Suma dintre $X_d + X_s = 1$.

e) *Soluții de concentrație normală* *(normalitatea) care se exprimă prin numărul de echivalenți gram de substanță dizolvată în 1000 ml (1 litru) de soluție și care se notează cu litera* ***n.***

După numărul de echivalenți conținuți într-un litru de soluție, soluțiile normale pot fi: 1 n; 2 n; 0,1 n; 0,01 n etc.

Soluțiile normale se prepară în același mod ca și soluțiile molare, numai că în balonul cotat se introduce cantitatea de substanță corespunzătoare normalității și volumului de soluție pe care dorim să-l obținem. Trebuie să mai știm că substanțele din soluții reacționează în cantități proporționale cu echivalenții lor.

De aici putem deduce că:

- în cazul reacțiilor dintre soluții de aceeași normalitate se vor utiliza volume egale de soluții;
- în cazul reacțiilor între soluții cu normalitate diferită, volumele sunt invers proporționale cu normalitățile respective, adică:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_2}{n_1}.$$

Normalitatea unei soluții se poate calcula folosind relația:

$$n = \frac{e}{V_s}$$

unde:

e = numărul de echivalenți de substanță din soluție;
V_s = volumul soluției în litri.

Numărul de echivalenți conținuți în soluție, **e**, este dat de relația

$$e = \frac{m_d}{E_g} \text{ de unde rezultă că normalitatea } n = \frac{m_d}{E_g * V_s}$$

unde:

m_d = masa de substanță dizolvată;
E_g = echivalentul gram.

Să urmărim în continuare următorul exemplu:

Care este numărul de echivalenți **e** din 52 g NaOH, 53,9 g H_2SO_4 și 40 g $CaCl_2$?

$$e_{NaOH} = \frac{g_{NaOH}}{E_{NaOH}}; \quad e_{H_2SO_4} = \frac{g_{H_2SO_4}}{E_{H_2SO_4}}; \quad e_{CaCl_2} = \frac{g_{CaCl_2}}{E_{CaCl_2}}$$

Se calculează succesiv E_g pentru fiecare caz:

$$E_{NaOH} = \frac{M_{NaOH}}{1} = \frac{40}{1} = 40 \text{ g};$$

$$e_{NaOH} = \frac{52}{40} = 1,3 \text{ echivalenți};$$

$$E_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ g};$$

$$e_{H_2SO_4} = \frac{53,9}{49} = 1,1 \text{ echivalenți};$$

$$E_{CaCl_2} = \frac{M_{CaCl_2}}{2} = \frac{111}{2} = 55,5 \text{ g};$$

$$e_{CaCl_2} = \frac{40}{55,5} = 0,72 \text{ echivalenți.}$$

Iar acum să ne imaginăm că într-un balon cotat de 250 ml se dizolvă 8,4 g KOH.

Care este normalitatea soluției?

Pentru aceasta calculăm în primul rând numărul de echivalenți din cele 8,4 g KOH dizolvați folosind relația:

$$e_{KOH} = \frac{g_{KOH}}{E_{KOH}} = \frac{8,4}{56} = 0,15 \text{ echivalenți;}$$

normalitatea acestei soluții va fi:

$$n = \frac{0,15 \text{ echivalenti KOH}}{0,250 \text{ l solutie}} = 0,6.$$

Deci concentrația soluției este de 0,6 n.

Prepararea soluțiilor titrate de concentrație normală (0,1 n), utilizate în analiza volumetrică

Principalele etape ce stau la baza preparării unei soluții de concentrație molară sau normală sunt următoarele:

- calculul exact (în grame) al concentrației de substanță ce urmează a fi dizolvată și cântărirea acesteia la balanța analitică;

- aducerea cantitativă a substanței cântărite, într-un balon cotat de 1000 ml, peste care se adaugă o cantitate oarecare de apă distilată agitându-se până la completa dizolvare;

- adăugarea cantității de apă distilată, necesară aducerii soluției la semnul de pe balonul cotat.

În cazul când substanța dizolvată nu este solidă, ci un lichid oarecare, cum sunt soluțiile concentrate de HCl, HNO_3, NH_4OH, H_2SO_4 etc. este necesar ca, după calculul cantității de substanță necesară preparării soluției respective, să se stabilească volumul din soluția de HCl, HNO_3 etc., având în vedere densitatea acestora (cântărirea acestora la balanța analitică este interzisă din cauza acțiunii lor corozive).

Așa se întâmplă că soluțiile acestor substanțe nu au concentrații exacte ci numai aproximative. Pentru ca soluțiile de NaOH, HCl, H_2SO_4, HNO_3 etc. preparate să aibă o molaritate sau normalitate exactă este necesară determinarea titrului (T) și factorului (f) al acestora. Aceste soluții cu T și f cunoscut poartă numele de *soluții titrate, soluții-reactiv de concentrație cunoscută sau exactă.*

Titrul unei astfel de soluții reprezintă cantitatea de substanță conținută într-un ml de soluție.

De exemplu, dacă în 1000 ml soluție HCl 0,1 n se găsesc 3,6465 g HCl, atunci într-un ml sol. HCl 0,1 n se vor găsi 0,0036465, adică T_t. Dar cum soluția de HCl 0,1 n se prepară din HCl 36%, ea este de normalitate aproximativă și de aceea se va determina T_{real} prin titrare cu NaOH 0,1 n cu T cunoscut.

Să ne imaginăm că s-au cântărit 5,2735 g Na_2CO_3 în loc de 5,300 g cât era calculat și necesar pentru obținerea a 1000 ml soluție 0,1 n Na_2CO_3. Dacă se dizolvă 5,2735 g Na_2CO_3 în apă și se completează la cota balonului de 1000 ml, soluția obținută va fi mai diluată de 0,1 n deci nu va fi de normalitate exactă de 0,1 n.

Raportând cele două cantități de Na_2CO_3 (cea cântărită la cea calculată) se obține: $\frac{5,2735}{5,300} = 0,995$, valoare care reprezintă raportul dintre volumul în litri de soluție de normalitate aproximativă (de soluție preparată) și volumul în litri de soluție de normalitate exactă. *Acest număr se numește factor de corecție sau* ***factorul de normalitate***.

Cu alte cuvinte acest factor este dat de raportul dintre normalitatea reală și cea teoretică.

Când valoarea factorului de corecție este mai mare decât 1, soluția preparată este mai concentrată decât aceeași soluție dacă ar fi de normalitate exactă și invers, soluția este mai diluată când valoarea factorului de corecție este mai mică decât 1. Acest factor se notează cu **f** și este raportul $\frac{n}{n_1}$ în care **n** este egal cu ml de soluție de normalitate aproximativă (preparată) consumați într-o titrare, iar n_1 = ml de soluție de normalitate exactă. Dar expresia matematică a factorului de normalitate (de corecție) mai este dat și de raportul dintre titrul real (T_r) determinat practic și titrul teoretic (T_t) al soluției de normalitate exactă.

De exemplu pentru o soluție 0,1 n NaOH sunt necesare 4 g NaOH în 1000 ml soluție; într-un ml de soluție de NaOH se vor găsi $\frac{4}{1000}$ =0,004 g NaOH/ml soluție (adică tocmai T_t).

Dacă prin titrarea soluției de NaOH 0,1 n preparată de noi (de normalitate aproximativă) cu o soluție de HCl 0,1 n (cu titru și factor cunoscut) s-a găsit că titrul acestei soluții, T_{real} = 0,003992 g/ml, factorul soluției de NaOH 0,1 n preparată de noi va fi:

$$f = \frac{T_{real}}{T_{teoretic}} = \frac{0,003992}{0,004000} = 0,9980.$$

Trebuie reținut că în practica analitică se cunosc un număr mic de substanțe care prin cântărire exactă la balanța analitică să ne dea o soluție de normalitate exactă. Dintre acestea putem aminti: $K_2Cr_2O_7$, $AgNO_3$, Na_2CO_3 anhidru, $H_2C_2O_4$. Aceste substanțe poartă numele de substanțe etalon și servesc ca soluții de referință la prepararea soluțiilor titrate ale celorlalte substanțe: acizi, baze tari, $KMnO_4$ etc. din care nu putem prepara soluții de normalitate exactă.

Modul de preparare a unei soluții de acid oxalic ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) de normalitate exactă (0,1 n)

Se știe că $M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ = 126,06 g/mol.

Echivalentul gram $E = \frac{126,06}{2} = 63,03$ grame. Pentru o soluție 0,1 n se vor cântări la balanța analitică $\frac{63,03}{10} = 6,303$ g acid oxalic. Cantitatea de acid oxalic cântărită într-o fiolă sau pe o sticlă de ceas se aduce cantitativ într-un balon cotat de 1000 ml folosind o pâlnie de sticlă, după care se completează cu apă la cota balonului. Soluția preparată are f = 1, este foarte stabilă în timp și se folosește pentru stabilirea T_{real} al unei soluții de NaOH aproximativ 0,1 n sau de $KMnO_4$ aproximativ 0,1 n. Soluțiile etalon ca și cele titrate, se trec din baloanele cotate în sticle de reactiv cu dop rodat sau de cauciuc, se aplică o etichetă pe care se menționează normalitatea precum și factorul și titrul.

Modul de lucru pentru stabilirea T_{real} al soluției de NaOH aprox. 0,1n

Într-un pahar conic de tip Erlenmayer se iau cu pipeta 25 ml soluție $H_2C_2O_4$ exact 0,1 n cu f = 1, se diluează cu apă până la circa un volum de 30 - 40 ml, se pun 3 - 4 picături fenolftaleină 1% după care se adaugă treptat din biuretă (se titrează) NaOH aproximativ 0,1 n până ce fenolftaleina se colorează în roz pal. Încălzim paharul de titrare 1 - 2 minute pe sită la bec și dacă coloratia dispare se mai adaugă 1 - 2 picături NaOH din biuretă. Dacă coloratia roz pal nu dispare înseamnă că reacția dintre $H_2C_2O_4$ și NaOH s-a îndeplinit cantitativ (am ajuns la punctul de echivalență):

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

Conform acestei reacții facem următorul raționament:

la echivalență: $\frac{nF}{H_2C_2O_4\,0,1\ n} = \frac{n_1F_1}{NaOH\ 0,1\ n}$;

$F_1 = \frac{n}{n_1}$ (NaOH 0,1 n);

n_1 = ml NaOH 0,1 n consumat la titrare;
n = 25 ml $H_2C_2O_4$ luat în titrare.

Cunoscând F_1 (pentru NaOH 0,1 n) putem calcula T_{real} al soluției de NaOH 0,1 n.

$$T_{real} = F_1 * T_{teoretic}\ ; \qquad T_{teoretic\ (NaOH\ 0,1\ n)} = 0,0040\ g/ml.$$

Altfel spus: se cântăresc la balanța analitică 0,15 - 0,2 g $H_2C_2O_4*2H_2O$ care se aduc într-un balon de titrare model Erlenmayer peste care se adaugă 25 - 30 ml apă distilată. După dizolvare se pun 3 - 4 picături de fenoftaleină. Se titrează apoi sub agitare continuă cu NaOH 0,1 n prin adăugare treptat dintr-o biuretă până la echivalență, procedând așa cum am mai amintit, după care facem următorul raționament :

1 E_{NaOH} (40 g).....1 $E_{H_2C_2O_4}$ (63,03 g)
X .....**a** grame cântărit (0,15 - 0,2 g)

$X = \frac{40*a}{63,03}$ grame NaOH existente în $\mathbf{m_1}$ ml NaOH 0,1 n consumat în titrare.

Atunci, într-un mililitru de NaOH 0,1 n consumat în titrare va fi tocmai T_{real} al soluției de NaOH 0,1 n.
Deci T_{real} (NaOH 0,1 n) va fi dat de raportul $\frac{X}{n_1}$.
Cunoscând de data aceasta T_{real} pentru NaOH 0,1 n se calculează factorul de normalitate (de corecție) $f = \frac{T_{real}}{T_{teoretic}}$.

Modul de preparare al unei soluții de HCl aproximativ 0,1n

Pentru a prepara o soluție de HCl 0,1 n pornim de la o soluție de HCl conc. de 36%.

Calculăm mai întâi cantitatea de HCl de 36% necesar pentru a prepara o soluție de HCl 0,1 n:

în 100 g sol. HCl 36%.....36 g HCl 100%
X.....3,6465 g HCl necesar pentru o soluție 0,1 n

$$X = \frac{100*3,6465}{36} = \frac{364,65}{36} = 10,13 \text{ g}$$

$\rho = \frac{m}{V}$; $V = \frac{m}{\rho} = \frac{10,13}{1,19} = 8,51$ ml HCl de 36% la balon de 1000 ml care se completează cu apă până la cotă.

Stabilirea T_{real} și f la soluția preparată de HCl 0,1 n.

Se iau 25 ml soluție de HCl preparată 0,1 n într-un pahar conic model Erlenmayer. Se mai diluează cu aproximativ 10 - 15 ml apă, se pun 3 - 4 picături metiloranj (indicator acido-bazic) și se titrează adăugând treptat din biuretă NaOH 0,1 n cu T_{real} și f cunoscut până ce indicatorul virează de la roșu-portocaliu la galben-portocaliu (sfârșitul titrării). Se citește la biuretă volumul de NaOH 0,1 n consumat.

La echivalență $n_1F_1 = n_2F_2$; $F_1 = \frac{n_2}{n_1}$
(HCl 0,1 n) (NaOH 0,1 n) (HCl 0,1 n)

$T_{real} = F_1 * T_{teoretic}$; $T_{real} = F_1 * 0,003646$
(HCl 0,1 n) (HCl 0,1 n)

Să urmărim în continuare prepararea a 2 l de soluție de NH_3 0,2 n dintr-o soluție de amoniac conc. 25% cu ρ = 0,97 g/cm^3 ; M_{NH_3} = 17 g/mol.

Dacă pentru un litru soluție de 0,2 n sunt necesare 17*0,2 = 3,4 g NH_3 pentru 2 litri soluție sunt necesare 3,4*2 = 6,8 g NH_3.

Dacă în 100 g NH_3 25%.....25 g NH_3
X.....6,8 g NH_3

$$X = \frac{6,8*100}{25} = \frac{680}{25} = 27,2 \text{ g } NH_3 \text{ 25\%}$$

Pentru a cunoaște câți ml de soluție de NH_3 trebuie luați pentru a prepara 2 l soluție de NH_3 0,2 n vom împărți la densitate $\rho = \frac{m}{V}$; $V = \frac{m}{\rho} = \frac{27,2}{0,97} = 28$ ml NH_3 de 25% la balon cotat de 2 litri. Întrucât în practica analitică se folosesc în mod curent și alte soluții titrate se impune cu necesitate cunoașterea modului de preparare și a altor soluții titrate printre care: soluția de $KMnO_4$ 0,1 n , soluția de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n și de iod 0,1 n, soluția de $K_2Cr_2O_7$ și $KBrO_3$ 0,1 n utilizate în volumetria redox, precum și soluția de $AgNO_3$.

Prepararea soluției de $KMnO_4$ 0,1 n

Se calculează mai întâi echivalentul gram al $KMnO_4$, ținând seama că în mediu acid Mn^{7+} din $KMnO_4$ acceptă $5e^-$ și se reduce la Mn^{2+} conform reacției:

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O;$$

$$E = \frac{158,03}{5} = 31,6 \text{ g.}$$

Pentru a obține o soluție aproximativ 0,1 n de $KMnO_4$, se cântăresc la balanța analitică 3,2 g $KMnO_4$, care se trece apoi cantitativ într-un balon cotat de 1000 ml și se aduce cu apă la semn. Se agită bine și se lasă să stea într-o sticlă de culoare brună, bine închisă, timp de o săptămână la întuneric. În felul acesta se distrug substanțele oxidabile și titrul se va menține mai mult. După o săptămână se determină factorul soluției cu ajutorul unei soluții de acid oxalic exact 0,1 n (cu f = 1) conform reacției:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Se iau cu o pipetă 10 ml $H_2C_2O_4$ 0,1 n cu f = 1 și se aduc într-un pahar conic model Erlenmayer. Se adaugă circa 100 - 150 ml apă, se încălzește la 70°C și se adaugă apoi acid sulfuric 10 ml (soluție diluată formată din 3 volume H_2SO_4 și 7 volume apă). Se titrează apoi cu $KMnO_4$ din biuretă, agitând continuu vasul de titrare. La început culoarea violetă a $KMnO_4$ dispare încet, apoi mai repede, se continuă titrarea până la punctul de echivalență. La ultima picătură adăugată persistă culoarea roz-violetă timp de 1 minut.

La punctul de echivalență: $nF = n_1F_1$.

$$F_1 = \frac{n}{n_1} = \frac{10}{n_1}$$

unde:

n = ml $H_2C_2O_4$ 0,1 n luați în titrare (10 ml);

n_1 = ml $KMnO_4$ 0,1 n consumat în titrare.

T_{real} $(KMnO_4)$ = $F_1 * T_1$ adică $T_{real} = F_1 * 0{,}00316$

Cu ajutorul soluției de $KMnO_4$ 0,1 n se dozează Fe^{2+}, Fe^{3+}, respectiv amestecul celor 2 ioni, precum și cationii de Ca^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+} etc., care dau precipitate cu $H_2C_2O_4$.

Pentru aceasta se precipită cationul amintit cu oxalat de amoniu. Precipitatul obținut se spală bine cu apă după care se aduce într-un pahar conic, se dizolvă în H_2SO_4, iar $H_2C_2O_4$ pus în libertate se titrează cu $KMnO_4$. (Așa se dozează indirect calciul).

Prepararea soluției de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 n (soluție etalon)

Se calculează echivalentul gram al $K_2Cr_2O_7$ ținând seama că în mediu acid Cr^{6+} din $K_2Cr_2O_7$ se reduce la Cr^{3+}.

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$E = \frac{M}{6} = \frac{294{,}22}{6} = 49{,}034 \text{ g.}$$

Pentru a prepara soluția de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 n se vor cântări 4,9034 g, care se dizolvă în apă fierbinte într-un pahar Berzelius; după răcire se aduce totul într-un balon cotat de 1000 ml unde se completează cu apă la semn.

Soluția de $K_2Cr_2O_7$ este de normalitate exactă 0,1 n ca și cea de $H_2C_2O_4$ și se folosește pentru stabilirea T și f a soluției de $Na_2S_2O_3$ aproximativ 0,1 n. Ea se mai folosește pentru dozarea Fe^{2+} și altor cationi ca: Sn^{2+}, Cu^{2+}, V^{5+}. În toate aceste dozări se folosește ca indicator redox difenil amina. În cazul când $K_2Cr_2O_7$ nu este pur, se prepară o soluție aproximativ 0,1 n care se titrează apoi cu sare Mohr $[FeSO_4(NH_4)_2SO_4*6H_2O]$ în mediu acid cu tiosulfat de sodiu.

Prepararea soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n

Soluția de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n nu se poate prepara exact, deoarece tiosulfatul se alterează în timp sub acțiunea CO_2 din apa utilizată. De aceea se prepară o soluție aproximativ 0,1 n. Pentru aceasta trebuie să avem în vedere în primul rând reacția dintre tiosulfat și iod (reacția de bază a iodometriei), pentru a calcula echivalentul gram al acestuia:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Din reacție reiese că pentru un atom gram de iod se utilizează o moleculă gram de tiosulfat, deci echivalentul gram al tiosulfatului va fi chiar masa sa moleculară egală cu 248,2 g. Pentru a efectua o soluție aproximativă 0,1 n tiosulfat se cântăresc la balanța analitică 25 g $Na_2S_2O_3*5H_2O$ care se dizolvă într-un litru de apă. Se mai adaugă 0,2 g Na_2CO_3 anhidru pentru conservarea soluției, se agită bine pentru dizolvare și se completează balonul cu apă la cotă.

Factorul tiosulfatului se determină cu o soluție de $K_2Cr_2O_7$ exact 0,1 n. Se iau 25 ml soluție $K_2Cr_2O_7$ exact 0,1 n (f = 1) într-un pahar conic, se diluează cu 50 ml apă distilată, se pun 2 g KI și 5 ml HCl conc. Se astupă balonul cu o sticlă de ceas și se lasă să stea la întuneric 10 - 15 minute. Se diluează apoi la 100 ml cu apă distilată și se titrează cu $Na_2S_2O_3$ 0,1 n din biuretă, până

la apariția coloratiei galben-verzui. Se adaugă 1 ml soluție de amidon care colorează soluția în albastru. Se continuă titrarea cu tiosulfat până dispare coloratia albastră când rămâne o colorație verde deschisă, datorită ionului de Cr^{3+} provenit din bicromat conform reacțiilor următoare:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \rightarrow 3I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$I_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

La punctul de echivalență:

$$\underset{(K_2Cr_2O_7 \text{ exact})}{nF} = \underset{(Na_2S_2O_3 \text{ aprox. } 0,1 \text{ n})}{n_1F_1}$$

$$F_1 = \frac{n}{n_1}$$

n_1 = nr. de ml $Na_2S_2O_3$ 0,1 n folosiți la titrare.

$$\underset{(Na_2S_2O_3\ 0,1n)}{T_{real}} = F_1 * \underset{(Na_2S_2O_3\ 0,1n)}{T_{teoretic}}$$

$$\underset{(Na_2S_2O_3\ 0,1\ n)}{T_{teoretic}} = 0,02481 \text{ g/ml}$$

Soluția de iod 0,1n: se prepară în mod obișnuit în KI, deoarece iodul nu este solubil în apă. Pentru aceasta se dizolvă mai întâi 25 g KI (cântărite la balanța tehnică) în 250 ml apă distilată și în același pahar se adaugă 12 g iod care se dizolvă în soluția concentrată de iodură de potasiu. Se trece apoi soluția de iod în iodură într-un balon cotat de 1000 ml care se aduce cu apă la semn.

Se agită bine pentru omogenizare și dacă soluția trebuie păstrată mai mult timp, se trece într-o sticlă brună, care se păstrează la întuneric bine astupată.

Pentru titrarea acestei soluții de iod 0,1 n se iau cu ajutorul unei pipete din soluția de iod-iodură de exemplu 20 ml,

se introduce într-un vas conic și se adaugă din biuretă soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n până ce soluția de iod devine galben pai; se adaugă 1 ml soluție de amidon (soluția devine albastră) și se continuă titrarea până la dispariția coloratiei albastre. La punctul de echivalență:

$$\underset{\text{(iod 0,1 n)}}{nF} = \underset{(Na_2S_2O_3\ 0,1n)}{n_1F_1}$$

$$F = \frac{n_1 * F_1}{n}.$$

Dacă în titrare s-au consumat 21,5 ml $Na_2S_2O_3$ 0,1 n, atunci factorul soluției de iod, $F = \frac{21,5*0,9836}{20} = 1,0573$.

Prepararea soluției de $KBrO_3$ 0,1 n

Utilizată și ea în volumetria redox (bromatometrie) pentru dozarea unor substanțe cu caracter reducător ca: Sn^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+} etc., în prezența metiloranjului ca indicator. Se știe că bromatul de potasiu în mediu acid se reduce la Br^- prin acceptarea de $6e^-$, punând în libertate oxigen conform reacției:

$$2KBrO_3 \xrightarrow{+6e^-} 2KBr + 3O_2$$

Deoarece $KBrO_3$ este un compus chimic stabil, nemaifiind nevoie de stabilirea titrului, această soluție poate fi păstrată timp mai îndelungat. Soluția de $KBrO_3$ 0,1 n se prepară cântărind la balanța analitică 2,7837 g $KBrO_3$, deoarece $E = \frac{M}{6} = \frac{167,02}{6} = 27,837$ g iar pentru o soluție 0,1 n sunt necesare $\frac{27,837}{10} = 2,7837$ g.

Cantitatea cântărită pe sticla de ceas se trece cantitativ într-un pahar, se dizolvă cu apă caldă, se răcește, se trece apoi în balon cotat de 1 litru și se aduce la semn cu apă distilată. Pentru mai multă siguranță, se poate verifica titrul cu $Na_2S_2O_3$.

Prepararea soluției de $AgNO_3$ 0,1 n

Soluția de $AgNO_3$ 0,1 n este utilizată în volumetria prin reacții cu formare de precipitat (argentometria).

În acest caz se poate folosi $AgNO_3$ pur, uscat în prealabil prin topire la 250°C. Se cântăresc la balanța analitică 16,988 g $AgNO_3$, se aduce la balon de un litru, completând cu apă distilată până la semn. Soluția preparată se păstrează în sticle brune, ferită de lumină. Periodic se verifică normalitatea. În cazul când folosim $AgNO_3$ impur se prepară o soluție de normalitate aproximativă și se stabilește titrul cu ajutorul unei soluții-etalon de NaCl 0,1 n sau NH_4SCN 0,1 n.

Modul de lucru

Se cântărește la balanța analitică o probă de 0,3 g NaCl etalon, uscată la 500 - 600°C, se dizolvă în 50 ml apă bidistilată se adaugă 0,5 ml soluție K_2CrO_4 5% și se titrează cu o soluție de $AgNO_3$ 0,1 n din biuretă până la apariția coloratiei roșietice. Se calculează apoi titrul soluției de $AgNO_3$ folosind relația:

$$T_{AgNO_3} = \frac{1000*a}{58,458*n}$$

în care:

a = cantitatea de NaCl cântărită;

n = ml $AgNO_3$ 0,1 n consumat în titrare;

58,458 - echivalentul NaCl.

Această soluție de $AgNO_3$ 0,1 n se folosește la dozarea clorurilor (prin metoda Mohr sau Volhard).

Observație importantă: am prezentat modul de preparare a celor mai importante soluții titrate utilizate în analiza volumetrică pe care elevii și studenții (mai ales) le întâlnesc în cadrul lucrărilor de laborator de chimie analitică, nelipsite din laboratoarele centrelor de cercetare uzinale. Pentru aceasta înainte de a pătrunde în tainele volumetriei chimice se impun crearea unor deprinderi și priceperi în efectuarea acestor soluții, aruncând o punte de legătură între domeniul anorganic și cel analitic.

PARTEA a II - a

LUCRĂRI PRACTICE DE CHIMIE GENERALĂ

Paralel cu cursul de chimie generală și anorganică, studenții au prilejul să demonstreze pe cale de laborator o serie de fenomene chimice și legi care nu fac altceva decât să fundamenteze bazele teoretice ale chimiei ca știință experimentală. Pornind de la acestă idee am căutat ca în această parte (partea a II-a) să prezentăm o serie de lucrări care să ilustreze principalele capitole expuse la curs așa cum se va vedea din ordinea prezentării acestora. Mai precizăm că la realizarea acestei părți ca și a celorlalte capitole am avut în vedere experiența dobândită în cadrul laboratoarelor de chimie anorganică din principalele centre universitare din țară, adevărate școli de chimie în cadrul cărora au activat o serie de cadre didactice consacrate de un înalt prestigiu.

1. FENOMENUL FIZIC ȘI FENOMENUL CHIMIC (AMESTECUL ȘI COMBINAȚIA CHIMICĂ)

Se știe că toate transformările care au loc în natură se numesc ***fenomene.***

Dacă transformarea suferită de un corp se produce fără schimbarea substanței din care este format este vorba de un ***fenomen fizic.***

De exemplu, vaporizarea și solidificarea apei sunt fenomene fizice deoarece atât vaporii de apă cât și gheața reprezintă una și aceeași substanță - apa - sub stări de agregare diferită. Cu studiul fenomenelor fizice se ocupă fizica.

Dintre fenomenele fizice sudiate în chimie amintim **amestecurile**.

Există însă, fenomene în cursul cărora corpul suferă modificări esențiale în ce privește natura și proprietățile substanței din care este format cum ar fi: ruginirea fierului, arderea magneziului etc.

Asemenea fenomene în cursul cărora unele substanțe se transformă în alte substanțe cu proprietăți noi se numesc ***fenomene chimice.***

Dar fenomenele chimice nu se produc izolat de cele fizice. De exemplu, arderea magnezului este însoțită de o lumină vie, arderea lemnelor și a cărbunilor este însoțită de degajare de căldură, iar în elementele galvanice, ca rezultat al unor reacții chimice, se produce energie electrică.

Toate fenomenele chimice care au loc în natură ca și în procesele industriale, nu sunt altceva decât transformări care duc la schimbarea compoziției substanțelor. Aceste transformări mai poartă numele de ***reacții chimice.***

Să urmărim în continuare **amestecul dintre fier și sulf**.

Într-un mojar de porțelan se amestecă 7 g pilitură de fier proaspătă (neoxidată) sau impurificată cu ulei provenit de la uneltele cu care s-a realizat pilirea, cu 4 g pulbere de sulf, până ce amestecul capătă un aspect omogen cu aspect cenușiu, în care particulele de fier și de sulf nu se mai observă cu ochiul liber. Folosindu-ne de o lupă putem distinge ușor cele 2 componente.

Apropiind un magnet de acest amestec, acesta atrage numai fierul, separându-l în felul acesta de sulf.

Introducem apoi într-o eprubetă un vârf de cuțit din amestecul preparat și-l agităm cu 2 - 3 ml sulfură de carbon. Decantăm soluția clară într-o capsulă și evaporăm sulfura de carbon pe baia de apă sub nișă (CS_2 este inflamabilă și toxică). În capsulă rămân cristale galbene de sulf.

Luăm într-o altă eprubetă un vârf de cuțit din amestecul preparat și turnăm peste el 5 ml HCl semiconcentrat

(1 vol. HCl + 1 vol. H_2O). Se observă degajarea hidrogenului care poate fi identificat cu ajutorul probei gazului detonant. (Se culege hidrogenul într-o eprubetă cu gura în jos și se aprinde: amestecul de hidrogen și aer produce o mică explozie). După un timp tot fierul se dizolvă în HCl, iar prin filtrare se izolează sulful. Concluzie: amestecul stoechiometric dintre fier și sulf este un exemplu tipic de fenomen fizic.

Combinarea fierului cu sulful

Încărcăm o treime din volumul unei eprubete uscate cu amestecul proaspăt de fier și sulf și pentru inițierea reacției, încălzim partea superioară a amestecului până devine incandescent într-un punct; scoatem eprubeta din flacără și continuăm să observăm cum progresează incandescența. După răcire spargem eprubeta (de obicei ea se crapă în cursul reacției) și separăm cioburile de sticlă de sulfura de fier formată în urma reacției. Facem următoarele încercări:

a) privim produsul de reacție (FeS) cu o lupă și constatăm că este vorba de o masă omogenă;

b) sulfura de fier nu este atrasă de magnet;

c) nu se dizolvă în sulfură de carbon. Și în acest caz evaporăm sulfura de carbon folosită pentru încercare și ne convingem că în capsulă nu rămâne nici un rezidiuu;

d) prin acțiunea HCl, sulfura de fier (FeS) se transformă în clorură de fier ($FeCl_2$) și hidrogen sulfurat, urât mirositor. Această reacție este o probă elocventă de diferențiere a reactanților și produsul de reacție care este FeS, produs cu proprietăți noi, net deosebite de cele ale fierului și sulfului.

În concluzie, prin combinarea fierului cu sulful s-a format o combinație chimică (FeS), fiind vorba de o reacție chimică:

$$Fe + S \rightarrow FeS,$$

iar reacția dintre sulfura feroasă și acidul clorhidric se reprezintă astfel:

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S.$$

Altfel spus, fenomenele chimice sunt procese în care au loc reacții chimice; ***combinația chimică fiind de fapt o reacție chimică*** *prin care două sau mai multe substanțe (simple sau compuse) se unesc pentru a da naștere la o substanță nouă, cu proprietăți noi.*

La această definiție mai completăm cu combinarea HCl cu NH_3. Apropiind o sticlă de HCl conc. de cea de amoniac, sticlele fiind destupate, se produce un fum alb care este NH_4Cl, fenomenul fiind reprezentat de următoarea reacție:

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$$

În experiențele de mai sus am făcut sinteza sulfurii feroase și a clorurii de amoniu. În primul caz am făcut sinteza plecând de la elemente, în al 2-lea caz am plecat de la alți doi compuși mai simpli.

2. ANALIZA ȘI SINTEZA CHIMICĂ

Descompunerea unei substanțe pe cale chimică în componenții săi se numește ***analiză.***

Dacă urmărim felul componenților (felul elementelor dintr-o substanță chimică, identificarea acestora) spunem că facem o **analiză calitativă.**

Dacă stabilim și în ce raport se găsesc componenții (elementele) în substanța respectivă, spunem că facem o **analiză cantitativă.** Cu aceste 2 laturi ale analizei chimice se ocupă **chimia analitică** (calitatitivă și cantitativă).

Întrucât descompunerile chimice se fac cu consum de energie (electrică, termică sau luminoasă) deosebim mai multe feluri de descompuneri:

2.1. Descompunerea chimică cu ajutorul căldurii

Introducând într-o eprubetă greu fuzibilă un vârf de spatulă de oxid roșu de mercur (HgO) și încălzind la flacăra

unui bec de gaz, la 400 - 500°C, vom constata că la început substanța se înnegrește, apoi pe pereții reci ai eprubetei apar picături mici de mercur lichid strălucitor ca argintul, care este mercurul. Dacă introducem în eprubetă un bețișor de brad semiaprins, acesta se va aprinde din nou cu flacără și va arde mai viu decât în aer. Aceasta înseamnă că prin descompunerea oxidului roșu de mercur a mai rezultat un gaz incolor care întreține arderea și care este oxigenul O_2. Descompunerea oxidului roșu de mercur se scrie printr-o egalitate chimică (ecuație chimică) astfel:

$$2HgO \rightleftarrows 2Hg + O_2$$

Mercurul și oxigenul sunt elemente chimice, deoarece nu se mai pot descompune în alte substanțe mai simple, prin nici un alt mijloc fizic sau chimic; HgO din care a rezultat Hg și O_2 este o combinație chimică (o substanță compusă).

2.2. Descompunerea chimică cu ajutorul curentului electric

Electroliza *este procesul de descompunere a unei substanțe cu ajutorul curentului electric.*

Dispozitivul necesar pentru efectuarea unei electrolize poartă numele de ***celulă electrolitică (electrolizor).***

Dar înainte de a face o electroliză cu ajutorul electrolizorului, să efectuăm următoarea experiență: într-un pahar Berzelius cu capacitatea de 400 - 500 ml se toarnă apă distilată până la jumătatea acestuia și se introduc cei 2 electrozi de cărbune, scoși dintr-o baterie uscată de buzunar. Se închide circuitul cu ajutorul întrerupătorului și constatăm că acul indicator al miliampermetrului nu deviază. Aceasta ne face să credem că apa distilată (pură) nu conduce curentul electric. Preparăm apoi în câteva eprubete soluții de NaCl, KBr, NaOH sau KOH și HCl sau H_2SO_4. Turnăm din conținutul primei

eprubete câteva picături în paharul cu apă distilată. Vom observa că acul miliampermetrului deviază, ceea ce înseamnă că NaCl conduce curentul electric (conductor de ordinul II). Vărsăm soluția, spălăm paharul și electrozi, punem din nou apă distilată și turnăm din a doua eprubetă și așa mai departe. *Vom constata că soluțiile de săruri, de hidroxizi sau acizi conduc curentul electric și poartă numele de* ***electroliți.*** În stare solidă NaCl, KBr sau KOH și NaOH nu conduc curentul electric, deoarece nu sunt disociate în ioni, dar conduc curentul electric în topitură. Conform teoriei disociației electrolitice a lui Svante Arrhenius, aceste substanțe (electroliți) se disociază în momentul dizolvării lor în apă.

Dacă în paharul (celula de electroliză) se introduce alcool sau glicerină, acul miliampermetrului nu va devia. Același lucru se va observa dacă le diluăm cu apă. În aceeași situație se află și o soluție de zahăr sau uree.

Aceste substanțe, care în stare pură și dizolvate în apă nu conduc curentul electric, se numesc ***neelectroliți.***

Aceste soluții se supun riguros legilor stabilite de Raoult și van't Hoff, în timp ce soluțiile de electroliți se abat de la aceste legi.

Electroliza apei (descompunerea sa cu ajutorul curentului electric) în elementele sale chimice (oxigenul și hidrogenul), se realizează cu ajutorul unui electrolizor de o construcție specială numite voltametru Hoffmann [fig. 67] . Se umple mai întâi voltametrul cu apă acidulată cu H_2SO_4 (9 părți apă și o parte H_2SO_4 conc.) cu scopul de a mări conductibilitatea apei. Se leagă cei doi electrozi de platină sau de cărbune, la un acumulator de 10 - 12 V. Îndată ce circuitul este închis, se observă în jurul electrozilor bule mici de gaze. În compartimentul corespunzând catodului se adună un volum dublu de gaz, decât în compartimentul ce corespunde anodului.

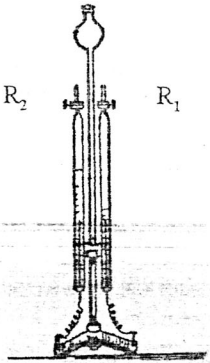


Fig. 67

Schema voltametrului Hoffmann pentru electroliza apei

Dacă se deschide robinetul R_1 al aparatului și se apropie de orificiul său o flacără, se observă aprinderea gazului care iese. Acest gaz este hidrogenul. Dacă se deschide robinetul R_2 și se apropie un bețișor semiaprins, el arde cu flacără vie. Acest gaz este oxigenul. Reacțiile electrochimice care au loc la electrozi sunt următoarele: H_2SO_4 la simpla dizolvare în apă, se disociază în ioni de SO_4^{2-} și ioni de H^+ (care se hidratează sub formă de ioni de hidroniu H_3O^+). La trecerea curentului electric, acești ioni se deplasează la electrozi. Ioni de H^+ (H_3O^+) se îndreaptă spre catod (-) unde primesc electroni și se reduc la hidrogen atomic neutru (H) după care prin covalență cu alt atom neutru de H trece în molecula de H_2.

$$2H^+ \xrightarrow{+2e^-} 2H^\circ;$$

$$2H^\circ \rightarrow H_2.$$

Ionii de SO_4^{2-} se îndreaptă spre anod (+), unde reformează H_2SO_4 și lasă în stare liberă ionii de OH^-. Deoarece

ionii de SO_4^{2-} se descarcă mai greu decât ionii de OH^-, la anod se vor descărca ionii de OH^- ai apei, cedând electronii anodului (+). Gruparea OH° neputând exista liberă se descompune, formând apa, și pune în libertate oxigen atomic. Astfel:

$$2OH^- - 2e^- \rightarrow H_2O + \cdot\ddot{O}\cdot \; ; \quad \cdot\ddot{O}\cdot + \cdot\ddot{O}\cdot \rightarrow O_2$$

Electroliza iodurii de potasiu. Electrolitul necesar experienței se prepară dizolvând 5 g KI în 100 ml apă. Introducem apoi electrolitul într-un electrolizor de sticlă în formă de U, adăugând în brațul în care va fi introdus electrodul pozitiv (anodul) câteva picături de amidon, iar în brațul unde va fi introdus electrodul negativ (catodul), câteva picături de fenolftaleină. Se leagă electrolizorul la un acumulator și vom constata o coloratie albastră la electrodul pozitiv și una roșie la electrodul negativ (electrozii fiind confecționați din cărbune de la o baterie de buzunar). Prin trecerea curentului electric se separă iodul care colorează soluția de amodin în albastru, iar la celălalt electrod, potasiul reacționează cu apa, formând KOH, care colorează fenolftaleina în roșu. Reacțiile electrochimice sunt următoarele:

$KI \rightarrow K^+ + I^-$

la (-) $K^+ + e^- \rightarrow K^\circ$

$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2$

la (+) $I^- - e^- \rightarrow I$

$I + I \rightarrow I_2$

Electroliza unei soluții de $CuSO_4$ cu electrozi de cărbune. Într-un electrolizor de sticlă în formă de U se introduce o soluție de $CuSO_4$ de concentrație 30%. După închiderea circuitului și deci după trecerea curentului electric prin soluție la polul negativ se observă o depunere de cupru iar la polul pozitiv, o degajare de gaz. Gazul degajat este oxigenul care se identifică cu un bețișor semiaprins.

Reacțiile care au loc sunt:

$CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$

(-) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^\circ$

(+) $SO_4^{2-} - 2e^- \rightarrow SO_4^\circ$

$2SO_4^\circ + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + O_2$

Cu timpul soluția din electrolizor se decolorează deoarece cuprul se depune și, datorită reacției secundare se formează H_2SO_4.

Dacă electroliza $CuSO_4$ se face cu electrozi de cupru, soluția nu se mai decolorează, iar concentrația $CuSO_4$ se menține constantă. În momentul când anodul s-a dizolvat complet, electroliza încetează.

Acestă electroliză cu anod solubil este utilizată în industrie pentru obținerea cuprului pur, utilizat la conductoarele electrice.

Reacțiile electrochimice care au loc la electrozi sunt următoarele:

$CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$

(-) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^\circ$

(+) $SO_4^{2-} - 2e^- \rightarrow SO_4^\circ$

$SO_4^\circ + Cu$ (din anod) $\rightarrow CuSO_4$

2.3. Sinteza chimică

Sinteza chimică sau combinația chimică este o reacție prin care două sau mai multe substanțe (simple sau compuse) se unesc pentru a da naștere la o nouă substanță compusă. Ea este inversul analizei (descompunerii).

Reamintim combinarea fierului cu sulful din care rezultă sulfura feroasă descrisă anterior ca fenomen chimic.

De asemenea combinarea NH_3 cu HCl când rezultă NH_4Cl.

Un exemplu tipic de sinteză chimică ni-l oferă și sinteza apei din H_2 și O_2 într-un aparat numit eudiometru Bunsen [fig. 68].

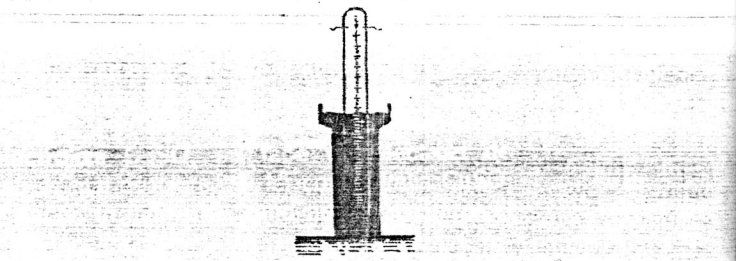


Fig. 68

Sinteza apei în eudiometru

Acest tip de eudiometru este confecționat dintr-un tub de sticlă cu lungimea de 20 - 30 cm, cu un diametru exterior de 15 mm și cu pereți groși de 2 - 3 mm. La partea superioară, închisă prin sudare, sunt introduse două fire de platină; distanța dintre vârfurile lor este de 1 - 2 mm. Capătul exterior al firelor de platină fac legătura cu o sursă de tensiune înaltă (polii unei bobine de inducție).

La începutul experienței, eudiometrul se umple cu Hg, se astupă cu degetul și se întoarce cu gura în jos, într-un vas cu Hg. Pe la partea inferioară a eudiometrului se introduc cu ajutorul unui tub de sticlă îndoit, 2 volume de hidrogen și un volum de oxigen (de obicei amestecul gazos se diluează cu excesul unuia din reactanți); se micșorează în felul acesta periculozitatea experienței. Presiunea amestecului gazos face ca nivelul Hg să coboare până la o anumită diviziune cât reprezintă cele 3 volume de gaz. Se leagă apoi cei 2 electrozi de platină de polii bobinei de inducție, se produce o scânteie

electrică necesară combinării (sintezei) dintre H_2 și O_2 la H_2O. După reacție, Hg umple aproape întreg volumul eudiometrului, deoarece apa lichidă are un volum mult mai mic decât cele 2 gaze. Această experiență (sinteza apei) verifică atât legea volumelor constante cât și legea proporțiilor definite, deoarece între H_2 și O_2 există un raport de greutate simplu și constant de 1:8.

3. VERIFICAREA LEGILOR FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI

Dintre legile fundamentale ale chimiei care stau la baza combinărilor chimice menționăm: legea conservării masei (Lavoisier), legea proporțiilor definite sau constanței compoziției (Proust), legea proporțiilor multiple (Dalton), legea volumelor constante (Gay Lussac) și legea lui Avogadro.

3.1. Legea conservării (invariabilității) greutății sau masei

În orice proces chimic, masa substanțelor intrate în reacție este egală cu masa substanțelor ce ies din reacție. Altfel spus, când un sistem de substanțe trece în alt sistem de substanțe, greutatea totală rămâne neschimbată.

Această lege a fost demonstrată experimental de Lavoisier printr-o serie de experiențe și anume:

a) Invariabilitatea greutății, atunci când facem să reacționeze între ele două gaze

Se umple un cilindru de sticlă cu NH_3. Înainte de umplere se potrivește un dop prin care să pătrundă o eprubetă cu pereți subțiri plină cu HCl gazos. Gura acestei eprubete trebuie să fie de asemenea perfect închisă. Pe fundul acestei eprubete se introduce o bilă de plumb [fig. 69]. Se cântărește totul la balanță, stabilindu-se greutatea exactă.

Se scutură bine sistemul, astfel ca bila de plumb să spargă fundul eprubetei. Cele două gaze reacționează formând un fum alb de NH_4C. Se cântărește din nou tot sistemul și se constată invariabilitatea greutății.

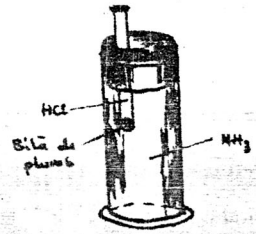


Fig. 69
Instalație pentru demonstrarea legii conservării masei la substanțele gazoase

b) Invariabilitatea greutății la reacțiile de dublu schimb

Se pune într-un pahar model Erlenmayer o soluție de NaCl și într-o fiolă o soluție de $AgNO_3$ (sau $BaCl_2$ și H_2SO_4). Se cântărește paharul cu fiola ce conțin soluțiile respective separate înainte de amestecarea lor. Se răstoarnă apoi fiola cu soluția de $AgNO_3$ sau de H_2SO_4 peste soluția din pahar când se observă formarea unui precipitat de AgCl și respectiv de $BaSO_4$ de culoare albă. Se cântărește din nou sistemul după amestecarea celor două soluții și se constată o invariabilitate a greutății.

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + HCl$$

Pentru exemplificare se pot folosi și alte reacții cu formare de precipitate și anume:

$$Pb(NO_3)_2 + KI \rightarrow PbI_2 + 2KNO_3$$
pp. galben

$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$
pp. albastru

$FeCl_3 + 3KSCN \rightarrow Fe(SCN)_3 + 3KCl$
combinație roșie solubilă

3.2. Legea proporțiilor definite (legea constanței compoziției)

Legea proporțiilor definite formulată de Proust enunță astfel:

Când două elemente A și B se unesc între ele pentru a forma o substanță compusă AB, între greutatea elementului A și B există un raport simplu și constant exprimat prin numere întregi.

Altfel spus, o substanță chimică indiferent de modul de obținere este formată din aceleași elemente, unite în aceeași proporție.

Verificarea practică a acestei legi se poate dovedi prin trei experiențe:

- combinarea fierului cu sulful (descrisă în capitolul precedent la sinteza chimică și respectiv fenomenul chimic) din care am dedus că între greutățile fierului și sulfului care se combină pentru a forma FeS există totdeauna raportul 56/32 adică 7/4;
- sinteza apei în eudiometru prin combinarea a două volume de H_2 și un volum de oxigen în care raportul de greutate între hidrogen și oxigen este 1/8 [fig. 68];
- reducerea oxidului cupric (CuO) și cupros (Cu_2O) cu hidrogen.

Mersul acestei experiențe se face astfel:

Se iau două luntrițe de portelan de cca. 5 - 7 cm lungime, uscate și răcite. Se pune în fiecare luntriță o cantitate de 1,5 g CuO și Cu_2O. Se cântărește totul la balanța analitică și

se notează greutatea fiecărei luntrițe. Ambele luntrițe se introduc într-un tub de sticlă greu fuzibil [fig. 70].

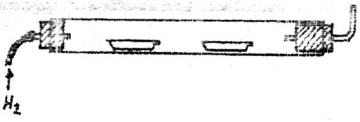


Fig. 70

Instalație pentru demonstrarea legii proporțiilor definite

Tubul se pune în legătură, prin intermediul unui vas spălător cu $KMnO_4$, cu o sursă de hidrogen (un aparat Kipp).

Se dă drumul cu precauție curentului de H_2 pentru eliminarea completă a aerului din tubul cu cele două luntrițe, și se încălzește apoi acest tub încetul cu încetul și după ce s-a încălzit, se încălzesc în special locurile unde sunt luntrițele cu oxizi. Când pulberile și-au schimbat culoarea, se întrerupe încălzirea și se continuă trecerea H_2 până când tot sistemul se răcește. Se scot luntrițele cu atenție (după întreruperea H_2) și se cântăresc din nou. Se constată variația de greutate. Se calculează apoi care este greutatea cuprului ce revine la o parte în greutate de oxigen și se constată că acest raport se apropie de valoarea 1/1, respectiv 1/2, pentru cele două feluri de oxizi de cupru.

Calculul pentru Cu_2O

Se notează cu **a** cantitatea în grame de Cu_2O (1,5 g);

A = greutatea luntriței cu Cu_2O înainte de reducere cu H_2;
B = greutatea luntriței cu Cu_2O după reducere cu H_2.

a g Cu_2O .....(A-B) g O_2
143,08 g Cu_2O .....X g O_2

$$X = \frac{143,08*(A-B)}{a} \text{ g } O_2$$

Deci o moleculă gram de Cu_2O conține X grame O_2 și (143,08 - X) grame Cu.

Calculul pentru CuO

a' g CuO .....(A'-B') g O_2
79,54 g CuO .....Y g O_2

$$Y = \frac{79,54*(A'-B')}{a'} \text{ g } O_2$$

Deci o moleculă gram CuO conține Y grame O_2 și (79,54 - Y) grame Cu.

3.3. Legea proporțiilor multiple

Cu ajutorul rezultatelor obținute în experiența de mai sus se verifică și legea proporțiilor multiple formulată de Dalton care se anunță astfel:

Când două elemente A și B se combină între ele, aceeași cantitate din elementul A se combină cu cantitățile b, 2b, 3b,.... din elementul B rezultă mai mulți compuși chimici în care raportul de greutate al celor două elemente este simplu și constant.

Un exemplu tipic studiat la curs este combinarea N_2 cu O_2 când rezultă cei cinci oxizi ai azotului: N_2O, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4 și N_2O_5 unde:

a) în N_2O raportul

$$\frac{2*14}{16} = \frac{7*2}{8} = \frac{14}{8}$$ (14 g N_2 se combină cu 8 g O_2)

b) în N_2O_2 raportul

$$\frac{2*14}{2*16} = \frac{7*2}{2*8} = \frac{14}{16}$$ (14 g N_2 se combină cu 2*8 g O_2)

c) în N_2O_3 raportul

$$\frac{2*14}{3*16} = \frac{7*2}{3*8} = \frac{14}{24}$$ (14 g N_2 se combină cu 3*8 g O_2)

d) în N_2O_4 raportul

$$\frac{2*14}{4*16} = \frac{7*2}{4*8} = \frac{14}{32}$$ (14 g N_2 se combină cu 4*8 g O_2)

e) în N_2O_5 raportul

$$\frac{2*14}{5*16} = \frac{7*2}{5*8} = \frac{14}{40}$$ (14 g N_2 se combină cu 5*8 g O_2)

Aceeași cantitate **a** (14 g) din elementul A (N_2) se combină cu cantitățile b (8), 2b (2*8), 3b (2*8), 4b (4*8) și 5b (5*8) grame din elementul B (O_2) rezultând oxizii respectivi.

3.4. Legea proporțiilor echivalente

Legea proporțiilor echivalente, numită și legea echivalenților, a fost formulată de Richter și se enunță astfel:

Elementele se combină între ele în raporturi de mase proporționale cu echivalenții lor chimici.

Ea este o consecință a legii constanței compoziției.

*Numim **echivalent chimic al unui element** numărul care ne arată câte părți în greutate din acest element se combină cu 1,008 părți în greutate hidrogen sau cu opt părți în greutate oxigen sau înlocuiește aceleași cantități de hidrogen sau oxigen din combinațiile lor.*

Echivalentul unei substanțe compuse

***Echivalentul unei substanțe compuse** este numărul care ne arată câte părți în greutate din acea substanță reacționează cu 1,008 părți în greutate hidrogen sau 8 părți în*

greutate oxigen sau în general cu un echivalent al oricărui element.

Cantitatea de substanță exprimată în grame numeric egală cu echivalentul ei se numește ***echivalent gram.***

Cunoscând echivalentul și valența elementului se poate determina greutatea lui atomică, deoarece toate aceste mărimi sunt legate între ele prin următoarea relație:

Greutatea atomică = Echivalentul * Valența elementului

Din această relație mai rezultă că ***echivalentul chimic al unui element*** *este egal cu raportul dintre greutatea atomică și valența sa.*

$$E_{Zn} = \frac{A_{Zn}}{2} = 32,68$$

unde A_{Zn} este greutatea atomică a zincului.

La capitolul concentrația soluțiilor am prezentat o serie de exemple de calcul al echivalenților gram pentru o serie de acizi, baze, săruri.

Determinarea echivalentului chimic al zincului în raport cu hidrogenul

Principiul metodei se bazează pe calculul cantității în grame de zinc care poate înlocui 1,008 g hidrogen în reacția dintre zinc și HCl (1:3):

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

Pentru determinarea experimentală ne folosim de un aparat prezentat în fig. 71.

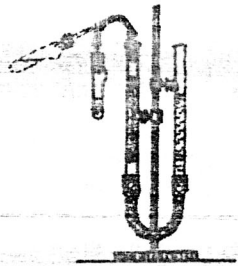


Fig. 71
Instalație pentru determinarea echivalentului chimic al zincului în raport cu hidrogenul

Acesta este format din două tuburi din sticlă gradate fixate vertical pe un stativ și care comunică între ele printr-un tub de cauciuc. Unul din tuburi (T) este legat de o eprubetă cu ajutorul unui dop. Capătul celuilalt tub (T') este deschis.

Înaine de începerea experienței se verifică etanșeitatea aparatului. În acest scop se toarnă apă în tuburi și apoi se ridică tubul T' și se coboară. Se egalează nivelurile din cele două tuburi și se fixează tubul T' în această poziție (care se notează).

Se introduc în eprubetă 3 - 4 ml HCl (1:3) și apoi se toarnă repede din fiola de cântărire pulberea de zinc (0,03 - 0,04 g) astupându-se imediat dopul. Din cauza presiunii hidrogenului dezvoltat în reacție are loc o denivelare în cele două tuburi.

Se notează presiunea barometrică și temperatura în timpul lucrului. Se egalează nivelurile prin coborârea tubului T' și se notează.

Volumul hidrogenului se află făcând diferența între citirea inițială și finală. Se reduce volumul gazului la condițiile normale după relația:

$$V_0 = \frac{V(p-h)T_0}{p_0 T}$$

unde:

p = presiunea barometrică;
h = presiunea vaporilor de apă (tabelată);
T_0 = 273K;
p_0 = 760 mm col. Hg;
T = 273 + t°C

Se face următorul raționament:

Dacă

1000 cm^3 H_2 cântăresc 0,0899 g (tabele)

V_0 cm^3 H_2 .....A g H_2

---

conform reacției:

$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$

reiese că 1 echivalent Zn

$\frac{65,37}{2}$ Zn înlocuiește 1,008 g H_2

X g Zn .....A g H_2

Cunoscând cantitatea (P) grame de Zn cântărită și cantitatea de X g Zn pur, putem determina puritatea zincului:

P g Zn impur conține X g Zn pur
100 g Zn impur.....Y g Zn pur

$$Y\ \%\ Zn\ (puritate) = \frac{X}{P} * 100$$

Dacă P grame zinc înlocuiește A grame hidrogen

E_{Zn} g .....1,008 g H_2

$$E_{Zn} = \frac{1,008 * P}{A}$$

4. DETERMINAREA MASEI MOLECULARE

Se știe că ***masa moleculară*** *este o mărime adimensională care ne arată de câte ori molecula unei substanțe simple sau compuse este mai grea decât unitatea atomică de masă (a.m.u.) adică decât a 12 parte din masa izotopului* ^{12}C.

Ea se calculează prin însumarea maselor atomice ale elementelor componente.

Molecula gram *(molul) reprezintă cantitatea în grame dintr-o substanță numeric egală cu masa moleculară a acesteia.*

Pentru determinarea masei moleculare a substanțelor în stare gazoasă ne folosim de ecuația de stare a gazelor perfecte (ideale).

$$P*V = R*T$$

în care:

V = este volumul ocupat (în l) de un mol de gaz ideal la temperatura absolută T în K și presiunea P (în atm);

R = fiind constanta universală a gazelor și valorează 0,082 l*atm/grad.

Pentru **n** moli de gaz ecuația de stare este de forma:

$$P*V = n*R*T \quad (1)$$

în care **n** reprezintă numărul de moli de gaz, conținut în **m** grame de substanță în stare gazoasă a cărei masă moleculară este **M**;

$$n = \frac{m}{M} \qquad (2)$$

Înlocuind relația (2) în relația (1) obținem:

$$P*V = \frac{m}{M}*R*T \quad (3)$$

de unde rezultă că M (masa moleculară a substanței în stare gazoasă) va fi:

$$M = \frac{m*R*T}{P*V} \qquad (4)$$

Dar cum:

$$\frac{m}{V} = \rho \text{ (densitatea), atunci relația (4) devine:}$$

$$M = \frac{R*T}{P}*\rho \qquad (5)$$

Relația (4) ne permite determinarea masei moleculare, dacă se cunoaște greutatea **m** a unui volum oarecare de gaz V, presiunea acestuia **P** și temperatura **T**.

Dacă se cunoaște **densitatea absolută** (ρ_a) a gazului (care este greutatea în grame a unui litru de gaz în condiții normale) atunci relația (5) devine și mai simplă:

$$M = \frac{0,082*273}{1}*\rho_a = 22,4*\rho_a$$

$$M = 22,41*\rho_a \qquad (6)$$

Dar pentru determinarea masei moleculare a unei substanțe în stare gazoasă este mai bine să folosim **densitatea relativă** a substanței respective ρ. Dacă este vorba de două gaze A și B cu masele moleculare M_A și M_B și densitățile absolute ρ_A și ρ_B din relația (6) rezultă:

$$\rho_A = \frac{M_A}{22,41}\ ;\quad \rho_B = \frac{M_B}{22,41}$$

Împărțind cele două expresii se obține:

$$\frac{\rho_A}{\rho_B} = \frac{M_A}{M_B} \qquad (7)$$

Densitatea relativă ρ *a unui gaz față de un alt gaz este raportul dintre densitățile absolute ale gazelor:*

$$\rho = \frac{\rho_A}{\rho_B}$$

Înlocuind în relația (7) obținem:

$$M_A = \rho * M_B$$

Densitatea relativă se determină de obicei în raport cu hidrogenul sau cu aerul, știind că $M_H = 2,016$ și $M_{aer} = 28,9$.

În consecință formulele folosite pentru determinarea maselor moleculare ale substanțelor gazoase sunt:

$$M = 2,016 * \rho_H \cong 2 * \rho_H \quad (8) \text{ și respectiv}$$

$$M = 28,9 * \rho_{aer} \cong 29 * \rho_{aer} \quad (9)$$

Cu ajutorul relațiilor (8) și (9) putem determina și masa moleculară a **lichidelor** sau **solidelor** care se transformă în vapori la temperaturi relativ joase, fără a suferi o descompunere chimică.

Modul de lucru pentru determinarea M_{CO_2}

Se realizează mai întâi o sursă de CO_2, cu ajutorul aparatului Kipp, din marmoră ($CaCO_3$) și acid clorhidric conform reacției:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2$$

Se cântărește apoi la balanța tehnică un balon cu fundul plat de 250 - 500 cm^3, prevăzut cu un dop și se notează cu **A** greutatea balonului + dopul + aerul ce-l conține. Dopul balonului trebuie să fie introdus în gâtul acestuia până la un anumit semn (indicator). După punerea în funcțiune a

aparatului Kipp, care prepară CO_2 din marmoră și HCl, bioxidul de carbon preparat este purificat prin trecerea acestuia prin două vase spălătoare (primul conține $NaHCO_3$ iar al doilea cu H_2SO_4) care are rolul de a usca gazul ieșit din aparatul Kipp. Se umple apoi balonul cântărit cu CO_2 timp de 10 minute [fig. 72], după care se astupă cu dopul respectiv (de cauciuc) până la semn, și se cântărește.

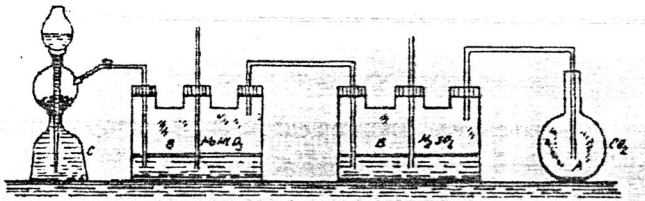


Fig. 72

Determinarea masei moleculare a unei substanțe în stare gazoasă

Se notează cu **B** greutatea balonului + dopul + CO_2.

Se trece din nou CO_2 timp de 3 - 4 minute și apoi se cântărește din nou.

Dacă cele două cântăriri (cele două valori ale lui B) coincid se consideră că umplerea balonului cu CO_2 este corectă. Se citește temperatura mediului ambiant și presiunea indicată la barometru.

Pentru determinarea volumului balonului, acesta se umple cu apă până la semn, apoi se toarnă într-un cilindru gradat.

Volumul apei din cilindrul gradat reprezintă tocmai volumul balonului și se va nota cu **V**.

Folosindu-ne de ecuația de stare a gazelor perfecte, volumul aerului din balon (V) se aduce la condițiile normale (V_0):

$$V_0 = \frac{P*V*T_0}{P_0*T} \qquad (10)$$

Știind că în condiții normale 1 litru de aer cântărește 1,293 g se determină greutatea aerului din balon (**G**), adică:

1000 cm^3 aer .....1,293 g
V_0 cm^3 aer .....G g.

Se determină apoi greutatea CO_2 din balon având în vedere că:

balonul + dopul + aer = A
balonul + dopul + CO_2 = B

Știind că aerul din balon cântărește **G** grame, atunci:

balonul + dopul + G = A ;
balonul + dopul = A - G iar
CO_2 = B - (balon + dop) = B - (A - G) = F grame CO_2

Densitatea relativă a CO_2 față de aer este:

$$\rho_{aer} = \frac{F}{G}$$

Efectuând acest raport vom afla valoarea lui ρ_{aer}. Atunci:

$$M_{CO_2} = 29\ \rho_{aer}$$

5. DETERMINAREA FORMULEI CHIMICE

Formula chimică *este expresia calitativă și cantitativă a moleculei.* Ea exprimă atât natura cât și numărul atomilor care alcătuiesc o substanță simplă sau compusă (H_2O, HCl, H_2SO_4 etc.). Dar pentru a cunoaște formula chimică a unei substanțe este necesar să stabilim **formula procentuală** a acesteia, adică procentul (%) fiecărui element determinat prin analiză cantitativă.

De exemplu, în urma analizei cantitative a unei substanțe ce conține azot și hidrogen s-a găsit 87,5% N și 12,5% H.

Cunoscând % de azot și hidrogen (formula procentuală) se trece la stabilirea **formulei brute** a cesteia. Pentru aceasta se împarte conținutul procentual de N și H la masele atomice respective. Câturile obținute se numesc **factori atomici** (atomi grami).

$$\frac{87,5}{14} = 6,25; \quad \frac{12,5}{1} = 12,5$$

Dar aceste valori sunt fracționare, iar molecula trebuie să conțină numai numere întregi de atomi. Pentru a obține numere întregi se împart ambii factori atomici prin cel mai mic dintre ei. Valorile obținute se numesc **coeficienți atomici** și ne dau direct numărul atomilor fiecărui element din formula brută. În exemplul precedent, coeficienții atomici sunt:

$$\frac{6,25}{6,25} = 1; \quad \frac{12,5}{6,25} = 2 \text{ atomi de hidrogen.}$$

Deci formula brută a substanței este NH_2. Dar pentru a cunoaște formula reală (formula moleculară) a substanței analizate, mai este necesar să știm **masa moleculară a substanței respective**, deoarece suma maseselor atomilor de N și H din formula brută este egală cu 16.

Aplicând una din metodele cunoscute de determinare a masei moleculare în cazul substanței noastre ce conține N și H, s-a găsit că este egală cu 32. Acest lucru ne spune că formula brută nu este identică cu formula moleculară. Făcând raportul dintre masa moleculară (32) și masa formulei brute (16) se găsește valoarea 2, ceea ce înseamnă că formula moleculară este un multiplu de 2 al formulei brute: $(NH_2)_2 = N_2H_4$ care este formula moleculară a hidralizei NH_2 - NH_2 (un derivat al amoniacului).

Determinarea formulei chimice a oxidului cupric (CuO)

Asa cum am mai amintit pentru determinarea formulei chimice a oxidului cupric, trebuie să cunoaștem compoziția procentuală (formula procentuală) a oxidului cupric și masele atomice ale elementelor. Pentru determinarea experimentală a compoziției procentuale a CuO recurgem la reacția de reducere (la cald) a acestuia cu H_2:

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$$

Aparatura folosită este reprezentată în fig. 73, fiind vorba de un aparat Kipp ca sursă de H_2 (Zn + HCl), un vas spălător cu H_2SO_4 conc. pentru purificarea H_2 și un tub de combustie prevăzut cu o bulă de sticlă în care se pune CuO; tubul având un capăt în legătură cu sursa de H_2 iar celălalt capăt cu un tub efilat. Se pune în funcțiune aparatul Kipp și H_2 care se degajă îndepărtează aerul din tubul de combustie.

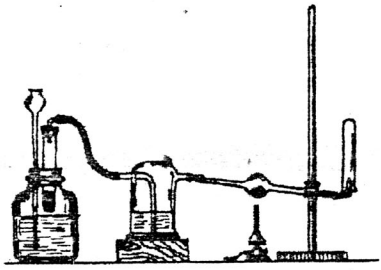


Fig. 73
Instalatie pentru determinarea formulei chimice

După îndepărtarea aerului, se încălzește tubul de combustie la un bec de tip gaz timp în care se face reducerea CuO la Cu elementar de culoare roșie specifică cuprului metalic. După reducere se îndepărtează becul de gaz și se

răcește tubul în curent de H_2. După răcire se demontează tubul cu cupru metalic și se cântărește. Apoi tubul de combustie se introduce din nou în instalație, se repetă reducerea și după răcire se cântărește din nou. Dacă între cele două cântăriri se găsește o diferență de 0,01 g, reducerea se poate considera terminată. În caz contrar se repetă operația pînă la pondere constantă. Din datele obținute se calculează compoziția % a CuO și formula brută, făcând următorul raționament:

Cunoscând greutatea tubului de combustie și greutatea aceluiași tub în care am pus CuO, aflăm greutatea CuO luat în lucru (**A** grame CuO). Cunoscând greutatea tubului de combustie și greutatea tubului cu CuO redus obținem greutatea cuprului din proba de CuO (**B** grame Cu).

Prin diferență A - B = C grame oxigen conținut în proba de CuO. Atunci:

A g CuO.....B g Cu
100 g CuO.....X g Cu

$$X = \frac{100*B}{A} \% \text{ Cu}$$

A g CuO ..... C g O
100 g CuO .....Y g O

$$Y = \frac{100*C}{A} \% \text{ O}$$

Cunoscând compoziția procentuală și masele atomice, din raportul lor se află factorii atomici (numărul de atomi gram de Cu și O).

$$\frac{X}{63,54} \; ; \quad \frac{Y}{16}$$

Pentru a afla coeficienții atomici, împărțim ambii factori atomici prin valoarea cea mai mică. Coeficienții atomici ne vor da numărul atomilor fiecărui element din formula oxidului de cupru.

6. VERIFICAREA UNOR LEGI GENERALE ALE SOLUȚIILOR

6.1. Difuziunea

Experiența ne dovedește că soluțiile diluate de neelectroliți (soluțiile de zahăr, uree, glicerină etc.) care nu conduc curentul electric, manifestă comportări asemănătoare cu gazele ideale.

Ca și la gaze, substanța dizolvată are tendința de a se dispersa în întreaga soluție, căutând să ocupe întreg volumul pus la dispoziție.

Ca și gazele soluțiile de neelectroliți **manifestă o presiune osmotică** care depinde de concentrația moleculelor dizolvate și de temperatură întocmai cum presiunea unui gaz depinde de volum și temperatură.

Această asemănare în comportare a soluțiilor cu gazele se datorează **tendinței de omogenizare prin difuziune** a solventului cu substanța dizolvată în scopul realizării unui sistem cu cea mai mare stabilitate termodinamică - **soluția.**

Omogenizarea prin difuziune dintre substanța dizolvată și solvent în întreaga masă de soluție se produce în ambele sensuri, fapt care se poate urmări și vizibil realizând următoarea experiență:

Într-un pahar Berzelius de cca. 250 ml se pune apă distilată după care se aruncă un cristal de $CuSO_4$, $KMnO_4$ sau $K_2Cr_2O_7$. La suprafața de contact moleculele apei și ionii cristalului de $CuSO_4$, $KMnO_4$ sau $K_2Cr_2O_7$ realizează un strat de soluție saturată, intens colorată în albastru, violet sau portocaliu, care sub acțiunea agitației termice se dispersează prin difuzie și cu timpul colorația se transmite, din aproape în aproape, celorlalte straturi de lichid până ce întregul volum de soluție va deveni colorat uniform.

În această situație distribuția componentelor solvat-solvent este uniformă în toată soluția datorită difuziei reciproce a celor doi componenți [fig. 74].

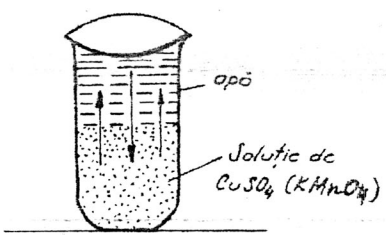


Fig. 74
Difuziunea lichidelor

Difuziunea este influențată de temperatură, de concentrația soluției precum și de **natura** substanței dizolvate.

Astfel:

a) viteza de difuziune crește odată cu creșterea temperaturii și cu concentrația soluției (omogenizarea coloratiei soluțiilor de $CuSO_4$, $KMnO_4$ sau $K_2Cr_2O_7$ se face mult mai repede dacă paharele în care s-au dizolvat sărurile respective se pun pe un calorifer sau pe altă sursă de căldură nu prea puternică);

b) viteza de difuziune este diferită de la o substanță la alta, fiind invers proporțională cu masa moleculară a substanței respective, în aceleași condiții de temperatură și concentrație.

6.2. Osmoza și presiunea osmotică

Dacă realizăm un dispozitiv care să ne permită difuzia numai a unuia dintre componenții soluției, spre exemplu să împiedice solvatul de a difuza în masa solventului și să dăm posibilitatea numai solventului de a pătrunde în zona în care se află soluția, putem evalua forța de diluare a acestuia. Un astfel de dispozitiv poartă numele de **osmometru**. Primul tip de

osmometru este format dintr-o pâlnie cu coadă lungă închisă la un capăt cu o membrană semipermeabilă de proveniență animală (băşică de porc) sau membrană de celofan [fig.75 (a)].

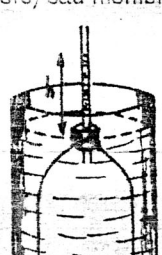


Fig. 75 (a)
Osmometrul (celulă osmotică)

Ulterior s-a construit osmometrul cu membrană de $Cu_2[Fe(CN)_6]$ depusă în porii unui vas poros iar la ora actuală se foloseşte tot mai mult osmometrul cu manometru cu mercur pentru citirea directă a presiunii osmotice [fig. 75 (b)].

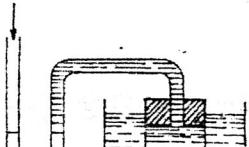


Fig. 75 (b)
Osmometru cu membrană

Să urmărim experimental ce se petrece cu o soluție de zahăr închisă în pâlnia osmometrului, introdus într-un vas de apă.

În această situație moleculele de zahăr nu pot străbate membrana semipermeabilă, iar moleculele de apă trec din vasul exterior în osmometru astfel încât soluția se diluează. Apa acumulată mărește volumul soluției și nivelul acesteia se ridică în pâlnie treptat ajungându-se la o înălțime staționară **h**.

Acest fenomen observat experimental prin care moleculele dizolvantului trec prin porii membranei semipermeabile în sensul diluării soluției de zahăr din osmometru oprind trecerea moleculelor substanței dizolvate poartă numele de ***osmoză***.

Dar substanța dizolvată (în cazul nostru zahărul), exercită asupra pereților vasului în care se găsesc o presiune analoagă cu presiunea pe care o exercită un gaz asupra pereților vasului în care se găsește.

Presiunea exercitată de substanța dizolvată în aceste condiții poartă numele de ***presiune osmotică***.

Altfel spus, în tendința de a dilua soluția, apa pătrunde în osmometru. La început procesul are loc practic într-un singur sens, adică cu trecerea exclusivă din exterior spre interior a moleculelor de apă.

Cu timpul, pe măsură ce soluția se diluează crește presiunea hidrostatică a coloanei de soluție din osmometru ceea ce duce la stabilirea unui echilibru dinamic între numărul de molecule de solvent ce străbat membrana în cele două sensuri. Dar înălțimea coloanei de lichid din osmometru care se opune trecerii unor noi molecule de apă în osmometru, constituie o măsură a presiunii de diluare adică tocmai **presiunea osmotică a soluției**.

Mai precizăm că tendința de diluare a soluțiilor poate fi pusă în evidență și prin distilare izotermă. Acest fenomen scoate în evidență că și presiunea osmotică se datorează acelorași cauze care determină scăderea presiunii de vapori și a punctului de înghețare sau ridicarea punctului de fierbere. Astfel, dacă se închide sub un clopot o capsulă cu acid salicilic în eter și una numai cu eter, constatăm că lichidul (soluția din prima capsulă) crește ca volum în timp ce eterul din a doua

capsulă dispare (se evaporă). În această experiență prin evaporarea solventului, a cărei presiune de vapori este mai mare la temperatura dată are loc condensarea vaporilor săi deasupra soluției cu acid salicilic, a cărei presiune de vapori este mică. Fenomenul de distilare izotermă se produce până ce presiunile de vapori ale soluției și solventului se egalează [fig. 77].

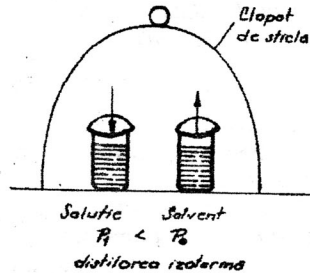


Fig. 77
Distilare izotermă.

Generalizând rezultatele experiențelor lui Traube și Pfeiffer cu privire la presiunea osmotică a soluțiilor, van't Hoff a arătat că soluțiile diluate de neelectroliți ascultă de legile gazelor ideale.

Este de așteptat prin urmare ca legile ***presiunii osmotice*** *să fie analoage legilor gazelor ideale.*
Astfel van't Hoff precizează că presiunea osmotică a unei soluții este egală cu presiunea pe care ar exercita-o substanța dizolvată, dacă ar fi în stare gazoasă și ar ocupa un volum egal cu soluția, la temperatura desfășurării experienței.

1. La temperatură constantă - presiunea osmotică este direct proporțională cu concentrația molară a soluției, sau altfel spus între volumul soluției și presiunea osmotică este un raport invers proporțional (legea Boyle-Mariotte):

$$P*V = P_1*V_1 = \text{constant}$$

Dar $C = \frac{1}{V}$ și atunci $\frac{P}{C} = \frac{P_1}{C_1}$ = constant.

Notând cu π presiunea osmotică, legea Boyle-Mariotte aplicată soluțiilor ideale se scrie:

$$\frac{\pi}{C} = K_1 \quad \text{adică} \quad \pi = K_1 * C \quad \text{unde } K_1 = \text{o constantă.}$$

Din aceste formulări reie că $\pi = f(C)$ și nu depinde de natura chimică a substanței dizolvate.

2. Presiunea osmotică este direct proporțională cu temperatura absolută (legea lui Charles):

$$\frac{\pi}{T} = K_2 \quad \text{adică} \quad \pi = K_2 T$$

Adică raportul dintre presiunea osmotică a unei soluții și temperatura absolută la care se face măsurătoarea este constantă.

Legea generală a gazelor este și ea valabilă soluțiilor diluate de neelectroliți, adică :

$$\pi * V = R * T \; ; \; \pi * V = n * R * T \; ; \; \pi V = \frac{m}{M} * RT$$

de unde rezultă că M (masa moleculară a substanței dizolvate) este:

$$M = \frac{m * R * T}{\pi} \quad \text{sau} \quad \pi = C * R * T$$

dacă $C = \frac{1}{V}$; $\pi * V = R * T$

Să urmărim în continuare un procedeu de măsurare directă a presiunii osmotice cu ajutorul osmometrului Pfeiffer cu membrană semipermeabilă de ferocianură cuprică [fig. 75 (b)].

Acest tip de osmometru este construit dintr-un vas de porțelan poros bine spălat și încălzit pentru eliminarea aerului. Vasul respectiv se umple cu o soluție de $CuSO_4$ și apoi se cufundă într-o soluție de ferocianură de potasiu. Reacția dintre cele două substanțe are loc în porii vasului poros dând naștere la ferocianură cuprică $Cu_2[Fe(CN)_6]$ care se comportă ca membrană semipermeabilă. Se fixează la acest vas un tub manometric cu mercur. Înainte de a fixa manometrul se golește vasul de $CuSO_4$ și se umple cu soluție diluată de studiat (1 mol în 1000 g apă), astfel încât lichidul să fie în contact cu mercurul din tubul manometric. Se cufundă osmometrul într-un vas cu apă distilată și se urmărește denivelarea mercurului, adică tocmai presiunea osmotică (H).

Presiunea osmotică citită la manometru se compară cu valoarea teoretică obținută cu ajutorul relației lui van't Hoff:

$$H * V = n * R * T \; ; \quad H = \frac{n * R * T}{V} \; ;$$

R - constanta gazelor ($8,315 * 10^7$ erg/mol*K)

n - numărul de moli de substanță dizolvată (în cazul nostru mol de zahăr dizolvat în 1000 g apă distilată la 0°C (T = 273 K). Adică:

$$H = \frac{1 * 8,315 * 10 * 273}{1000} = 2,27 * 10^7 \text{ dyne/cm}^2 = 22,4 \text{ atm}$$

sau

$$\pi = C * R * T = 1 * 0,082 * 273 = 22,4 \text{ atm.}$$

Concluzie:

Dacă în condiții normale un mol de gaz ocupă un volum de 22,4 litri iar în cazul soluției noastre de zahăr într-un litru se află 1 mol substanță dizolvată, aceasta este sinonim cu comprimarea gazului astfel ca volumul lui să fie 1 litru, adică la presiunea de 22,4 atm.

Grădina chimică este o aplicație a presiunii osmotice care se demonstrează prin următoarea experiență: într-un pahar Berzelius cu capacitatea de 500 ml, se pune o soluție concentrată de Na_2SiO_3 (silicat de sodiu) sau ferocianură de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$ după care aruncăm cristale diferit colorate de $Co(NO_3)_2$, $NiSO_4$, $ZnSO_4$ etc.

În jurul acestor cristale se formează membrane semipermeabile de silicați sau ferocianuri metalice, asemănătoare membranelor naturale. Prin aceste membrane apa pătrunde căutând să dilueze soluțiile sărurilor metalice amintite. În aceste condiții membranele se umflă, cresc în toate direcțiile dând impresia unei grădini (de unde și numele de grădină chimică).

Cum determinarea presiunii osmotice este o operație complicată se utilizează alte proprietăți ale soluțiilor care se pot determina ușor. Așa de exemplu sunt punctul de fierbere, punctul de congelare cărora li se aplică legile lui Roult.

Un lichid pur (un dizolvant pur), în condiții identice, fierbe întotdeauna la aceeași temperatură și anume la temperatura la care tensiunea de vapori de la suprafața lichidului egalează presiunea externă.

Dacă în dizolvant se introduce o altă substanță se va înregistra o altă temperatură de fierbere, căci tensiunea de vapori a unei soluții este mai mică decât a dizolvantului pur; prin urmare soluția va avea o temperatură de fierbere mai înaltă decât a dizolvantului pur. Creșterea temperaturii de fierbere depinde numai de concentrația molară a soluției (adică de numărul de particule de substanță dizolvată în dizolvant). Analog decurge și fenomenul de congelare (înghețare) a unei soluții.

Pe baza acestei diferențe între temperatura de fierbere (respectiv de congelare) a dizolvantului pur și a soluțiilor lui s-au instituit două metode de determinare a maselor moleculare: metoda crioscopică și metoda ebulioscopică.

Metoda crioscopică constă în determinarea precisă a diferenței dintre temperatura de congelare a dizolvantului pur și a soluțiilor sale.

Dacă t_2 este punctul de congelare a soluției și t_1 punctul de congelare a solventului pur diferența lor va fi:

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

Această diferență de temperatură este direct proporțională cu concentrația molară a soluției, adică:

$$\Delta t = E_s * \frac{G}{M}$$

unde:

G = cantitatea de substanță dizolvată (g) în 1000 g dizolvant;

M = masa moleculară a substanței dizolvate;

E_s = un coeficient de proporționalitate care depinde de natura dizolvantului.

Această mărime constantă specifică fiecărui dizolvant se numește ***constantă crioscopică*** *sau* ***scăderea moleculară*** *a* ***temperaturii de congelare*** *și reprezintă coborârea punctului de solidificare corespunzătoare dizolvării unui mol de substanță în 1000 g dizolvant și se exprimă în °C.*

Exemplu: pentru apă $E_s = 1,859°C$.

Relația de mai sus se poate aplica doar în cazul soluțiilor diluate. În cazul soluțiilor la care are loc o disociație electrolitică se înregistrează întotdeauna abateri, datorită creșterii numărului de particule din sistem și de aceea se observă o scădere mai mare a temperaturii de înghețare (congelare) decât cea corespunzătoare formulei.

Acest fel de soluții prezintă o scădere mai mare a tensiunii de vapori.

La fel se înregistrează abateri în cazul descompunerii substanței dizolvate, asocierii sau combinării substanței dizolvate cu dizolvantul. În toate aceste cazuri metoda este inaplicabilă. De aceea pentru determinarea masei moleculare prin această metodă trebuie căutat dizolvantul adecvat fiecărei substanțe.

Metoda ebulioscopică măsoară diferența între temperatura de fierbere a dizolvantului pur și a soluțiilor sale. Creșterea temperaturii de fierbere este cu atât mai mare cu cât concentrația soluției este mai mare; în cazul soluțiilor diluate această creștere a temperaturii este proporțională cu concentrația.

În cazul acestei metode se va înregistra deci cu precizie t_{f_1} - temperatura de fierbere a soluției și t_{f_2} - temperatura de fierbere a dizolvantului pur cu ajutorul unui termometru diferențial Beckmann:

$$\Delta t_f = t_{f_1} - t_{f_2}$$

Acestă diferență de temperatură fiind proporțională, în cazul soluțiilor diluate, cu concentrația molară se poate scrie:

$$\Delta t_f = E_f * \frac{G}{M}$$

unde:

G = cantitatea de substanță în grame dizolvată în 1000 g de solvent;

M = masa moleculară a substanței dizolvate;

E_f = *coeficientul de proporționalitate care depinde de natura dizolvantului și se numește* ***constantă ebulioscopică****, ea reprezintă creșterea punctului de fierbere corespunzătoare dizolvării unui mol de substanță în 1000 g dizolvant.*

Exemplu: pentru apă $E_f = 0,52^{\circ}C$.

Determinarea masei moleculare prin metoda ebulioscopică

Pentru efectuarea măsurătorii sunt necesare: un ebuliometru simplu [fig. 76], un termometru Beckmann reglat pentru temperatura de fierbere a solventului, lupă, cilindru gradat.

Fig. 76
Ebuliometru

Substanța a cărei masă moleculară urmează a fi determinată trebuie să fie pură și ușor solubilă în solvent. În cazul acesta se va folosi ca solvent apa. Trebuiesc efectuate două măsurători succesive, astfel încât în ambele cazuri să se folosească practic aceeași cantitate de apă și cantități echivalente de substanță de cercetat.

În flacon se introduc 50 cm^3 apă distilată (g_1). Se încălzește și se aduce la fierbere, se urmărește temperatura cu ajutorul lupei pe termometrul Beckmann cu precizie de 0,001°C. Când temperatura rămâne constantă se notează t_1. Se îndepărtează flacăra și se lasă să se răcească. Se repetă determinarea de mai multe ori, se notează temperaturile găsite t_2, t_3, t_4 etc. și se face o medie a acestor valori care se notează t_{f_2}.

Prin tubul lateral se introduce o pastilă din substanța de cercetat cântărită cu precizie 10^{-4} g (g_2). Se procedează ca și la

determinarea temperaturii de fierbere a solventului pur. Valorile găsite se notează t'_1, t'_2, t'_3 etc., iar media lor cu t_{f_1}.

Se face diferența:

$$\Delta t = t_{f_1} - t_{f_2}$$

Aplicându-se relația:

$$\Delta t = E_t * \frac{1000 * g_2}{M_2 * g_1}$$

se poate calcula masa moleculară M_2 a substanței de cercetat:

$$M_2 = E_t * \frac{1000 * g_2}{\Delta t * g_1}$$

Determinarea masei moleculare prin metoda crioscopică

Pentru determinare sunt necesare: un crioscop prevăzut cu agitator magnetic, termometru Beckmann, lupă, pipete gradate, cilindru gradat, benzen, cloroform.

Se procedează ca și în cazul determinării ebuliometrice. Se folosește ca solvent benzenul. Pentru congelare se folosește ghiața deoarece benzenul se solidifică la +5°C.

Se aplică relația:

$$M_2 = K_t * \frac{1000 * g_2}{\Delta t * g_1}$$

unde:

K_t = depresiunea molară a punctului de topire sau **constanta crioscopică.**

Metoda ebulioscopică și metoda crioscopică pentru determinarea masei moleculare au largi aplicații în practica obișnuită a chimiei în special în chimia organică.

7. SOLUȚII COLOIDALE

Soluțiile coloidale sunt sisteme disperse care ocupă o poziție intermediară între dispersiile moleculare și sistemele disperse grosiere; diametrul particulelor fazei disperse din faza lichidă a soluției coloidale este mai mare de 1 mμ dar mai mic de 100 mμ.

În funcție de interacția particulelor coloide cu moleculele mediului de dispersie (cu apa), soluțiile coloide (coloizii) sunt de două feluri: **hidrofili (liofili)** când particulele coloide manifestă atracție față de moleculele apei (mediului de dispersie) și **hidrofobi (liofobi)** în care particulele coloide nu manifestă forțe de atracție față de moleculele apei.

Mai menționăm că particulele soluțiilor coloide pot absorbi la suprafața lor nu numai molecule de apă ci și ioni din mediul în care s-au format.

După natura ionilor adsorbiți aceste particule capătă sarcină electrică negativă sau pozitivă. În felul acesta particula coloidă capătă o structură complexă cunoscută sub numele de **miceliu**. Astfel, miceliul particulei coloide de As_2S_3 are încărcarea electrică negativă iar cel de $Fe(OH)_3$ are o încărcare electrică pozitivă după cum urmează:

$\{(As_2S_3)_m * nHS^-\}\ nH^+$

nucleul

granula (-) a micelei coloide de As_2S_3

micela coloidă de As_2S_3

$\{(Fe(OH)_3)_m * nFe^{3+}\}\ 3nCl^-$

nucleul

granula (+) a micelei coloide de $Fe(OH)_3$

micela coloidă de $Fe(OH)_3$

Datorită încărcării negative sau pozitive a micelelor coloide acestea migrează în câmp electric spre unul din electrozi, fenomen ce poartă numele de ***electroforeză.***

PREPARAREA SOLUȚIILOR COLOIDALE

7.1. Pe cale fizică - fragmentara unei substanțe până ce dimensiunile particulelor acesteia ajung de mărimea particulelor coloide și apoi dispersarea acesteia în mediul de dispersie (apa). Fragmentarea se realizează cu ajutorul morilor coloidale. Această metodă permite obținerea pigmenților minerali necesari pentru vopselele cu putere mare de acoperire. Pe această cale se prepară și grafitul coloidal folosit ca lubrefiant în amestec cu uleiurile minerale sau ca material de umplutură pentru cauciuc, hârtie etc.

În laborator se poate prepara o soluție coloidă din amidon fragmentat într-un mojar cu pistil și apoi dispersarea acestei pulberi în apă la 70 - 80°C.

Tot în laborator se poate obține o soluție coloidă de Ag, Au sau Pt prin dispersarea electrică a unuia din metalele amintite sub forma a doi electrozi introduși în apă sau alt dizolvant. Între cei doi electrozi de Ag, de exemplu, se realizează un arc electric. Metalul este trecut în stare de vapori, care sunt apoi condensați în apă sub formă de particule coloide [fig. 78].

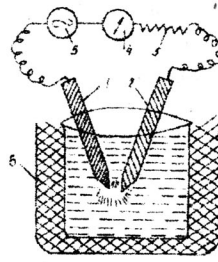


Fig. 78

Prepararea unei soluții coloidale de Ag prin metoda arcului electric

Dar o soluție coloidă se mai poate obține în laborator și prin **metoda condensării**, metodă ce se bazează pe înlocuirea dizolvantului. Astfel, dacă o soluție alcoolică de colodiu se toarnă în apă (în care colodiul nu este solubil), se obține o soluție din care se separă particule coloidale.

7.2. Prepararea unor soluții coloidale pe cale chimică în laborator

a) Prepararea unei soluții coloidale de sulf

Se pun într-o eprubetă câțiva ml de $Na_2S_2O_3$ 0,1 n și se adaugă câteva picături de HCl 2 n. După agitare se așteaptă puțin și se observă apariția unei opalescențe, datorită sulfului coloidal:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow S + SO_2 + H_2O + 2NaCl$$

Soluția coloidală de sulf se mai poate prepara și prin adăugarea în apă (în picături) a unei soluții saturate de sulf în alcool etilic.

b) Prepararea unei soluții coloidale de AgCl

Într-o eprubetă se pun câțiva ml de soluție $AgNO_3$ 0,1 n și se adaugă puțină apă de la robinet care conține ioni de clor ce provin de la sterilizarea apei cu clor. Se observă apariția unei opalescențe datorită formării solului (coloidului) de AgCl:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \text{ coloidal.}$$

Sau câțiva ml de $AgNO_3$ n/100 se tratează cu câteva picături de NH_4Cl 2 n. Precipitatul de AgCl se filtrează, apoi se spală pe filtru cu apă distilată. Filtratul are aspectul unui semilichid alb lăptos care este solul de AgCl.

c) Prepararea unei soluții coloide de $Fe(OH)_3$

Se încălzesc la fierbere 50 ml apă distilată după care se adaugă prin agitare în picături 4 - 5 ml soluție $FeCl_3$ 1,5%. Se

observă cum culoarea soluției se schimbă devenind roșu brună. Se continuă fierberea 3 - 5 minute. Soluția coloidală $Fe(OH)_3$ se formează în urma unei reacții de hidroliză și anume:

$$(Fe^{+3} + 3Cl^-) + 3H_2O \rightarrow 3(H^+ + Cl^-) + Fe(OH)_3$$

d) Prepararea unor soluții coloidale de As_2S_3

Se prepară o soluție de As_2O_3 0,5% după care trecem un curent de H_2S până ce apare o opalescență care nu este decât o soluție (sol) de As_2S_3 de culoare gălbuie:

$$As_2O_3 + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 3H_2O$$

7.3. Cercetarea unor proprietăți ale soluțiilor coloidale

7.3.1. Coagularea

Este fenomenul de neutralizare a sarcinilor electrice al particulelor coloidale ceea ce are drept consecință creșterea dimensiunilor acestor particule prin formare de agregate complexe ce se depun sub formă de precipitate.

Fenomenul invers coagulării se numește ***peptizare.***

Fenomenul de coagulare se poate realiza fie prin încălzire fie prin adăugare de electroliți, fie cu ajutorul unor coloizi ale căror particule au încărcare electrică opusă celei în cauză. S-a observat că soluțiile coloidale liofile se coagulează mai greu decât cele liofobe; prin adăugarea unui coloid liofil într-un coloid liofob, crește stabilitatea acestuia de unde și numele de coloid de protecție.

Să urmărim comportarea coloidului de $Fe(OH)_3$ în procesul de coagulare.

a) Se iau într-o eprubetă câțiva ml din coloidul $Fe(OH)_3$ și se adaugă apoi o cantitate egală de $(NH_4)_2SO_4$. Se observă după scurt timp coagularea $Fe(OH)_3$ care se sedimentează în eprubetă.

b) Se iau într-o eprubetă câțiva ml din soluția coloidală de $Fe(OH)_3$ ale cărui particule au sarcină electrică pozitivă și se adaugă o cantitate egală de coloid As_2S_3 ale cărui particule au sarcină negativă. Se observă și în acest caz coagularea soluției de $Fe(OH)_3$ care se sedimentează.

7.3.2. Fenomenul Tyndall

Se pregătește într-un pahar una din soluțiile coloidale: $Fe(OH)_3$, de fluoresceină în apă, de amidon, sulf sau de colofoniu în alcool 2% dizolvate în apă. În alte trei pahare se pune apă distilată, soluție de zahăr și soluție de NaCl. Se face întuneric în cameră și se trimite asupra vaselor respective o rază de lumină transmisă de la o lampă electrică prevăzută cu o diafragmă care are un orificiu. Raza de lumină transmisă se va vedea sub formă unui **con luminos numai în paharul cu soluția coloidală**. Fenomenul Tyndall poate fi observat ori de câte ori o rază de lumină solară pătrunde într-o cameră întunecoasă în care se află praf. Acest fenomen optic observat la soluțiile coloidale se datorează proprietății particulelor coloidale de a difuza lumina în toate părțile devenind ele însăși luminoase, făcând vizibilă traiectoria luminii.

8. SOLUȚII DE ELECTROLIȚI

*Se numesc **electroliți** substanțele care într-un mediu cu constantă dielectrică ridicată (apă, alcool etc.) se descompun în ioni.*

S-a obsrvat că sărurile și bazele tari în stare solidă ca și acizii în stare anhidră nu conduc curentul electric. Soluțiile apoase ale acizilor, bazelor și sărurilor precum și topiturile de baze și săruri, conduc curentul electric. Aceste substanțe au luat numele de **electroliți**, deoarece sunt bune conducătoare de electricitate; transportul electricității, în aceste cazuri se face prin intermediul unor atomi sau grupe de atomi cu sarcini

electrice (+) și (-) numiți **ioni** ce se mișcă liberi atât în soluție cât și în topitură.

Acest fenomen de descompunere a soluțiilor menționate (acizi, baze, săruri) de ioni cu sarcini opuse când se dizolvă în apă poartă numele de ***disociație electrolitică.***

Ionii rezultați în urma disociației electrolitice interacționează cu moleculele polare ale dizolvantului (ale apei), se **hidratează**. Acest proces se poate reprezenta prin următoarele ecuații:

$$NaCN + mH_2O \rightleftarrows [Na_mH_2O]^+ + [CN_qH_2O]^-$$

$$HCl + mH_2O \rightleftarrows [H_mH_2O]^+ + [Cl_nH_2O]^-$$

În mod obișnuit ecuațiile de hidratare ale ionilor se scriu simplificat

acid $AH \rightleftarrows A^- + H^+$

bază $BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-$

sare $AB \rightleftarrows A^- + B^+$

Din aceste ecuații se poate vedea că procesul de disociație electrolitică este un **proces reversibil**, care se caracterizează la echilibru nu numai prin prezența ionilor ci și a moleculelor nedisociate.

Raportul dintre numărul de molecule descompuse în ioni și numărul total de molecule de electrolit se numește ***grad de disociere electrolitică*** (α).

El se exprimă în procente ($\alpha\% = \alpha * 100$).

Pentru unul și același electrolit α crește cu diluarea soluției; la diluții mari electrolitul este total disociat ($\alpha = 1$).

După valoarea gradului de disociere, electroliții sunt de trei feluri:

a) **Electroliți tari** cu α > 30% cum ar fi: HNO_3, $HClO_4$, HCl, H_2SO_4, KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$ precum și majoritatea sărurilor. După tipul sării (M-metal, X-restul acid), gradul de disociere în sol. 0,1 n este următorul:

M^+X^- ;	$M^{+2}X^-_2$ și $M_2^+X^{-2}$;	$M^{+2}X^{-2}$;	$M^{+3}X^-_3$ și $M^+_3X^{-3}$
80-90%	70-80%	35-45%	60-65%

b) **Electroliți de tărie mijlocie** cu α cuprins între 5 - 30% cum ar fi H_3PO_4, H_2SO_3, H_3AsO_4, $Mg(OH)_2$.

c) **Electroliți slabi** cu α < 5% cum ar fi acizii carboxilici, H_2CO_3, HCN, H_2S, NH_4OH, bazele organice etc.

Mai precizăm că electroliții tari ar trebui ca în soluție să fie complet disociați iar α să fie 100%. În realitate ei nu au un grad de disociere de 100% (fiind vorba de un grad aparent de disociere). Acest lucru se datorează faptului că fiecare ion respinge ionii de același semn cu el și atrage ionii de semn contrar creând o **atmosferă ionică** care frânează mișcarea lor liberă în soluție. Prin urmare electroliții tari sunt complet disociați dar atmosfera ionică ce frânează mișcarea lor nu permite o conductibilitate mare și un α aproape de valoarea 1.

În cazul electroliților slabi disociația lor se face numai parțial fiind vorba de un proces reversibil ce se supune legii acțiunii maselor.

Astfel în soluția unui electrolit slab oarecare, de exemplu CH_3-COOH, disocierea are loc după ecuația:

$$CH_3 - COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3 - COO^- + H_3O^+$$

Aplicând legea acțiunii maselor la acest echilibru se obține constanta acestui echilibru:

$$K = \frac{[CH_3-COO^-]*[H_3O^+]}{[CH_3-COOH]*[H_2O]}$$

Întrucât $[H_2O]$ este mult mai mare comparativ cu $[CH_3-COOH]$, aceasta rămâne ca o mărime constantă ce se include în expresia lui K.

$$K*[H_2O] = \frac{[CH_3-COO^-]*[H_3O^+]}{[CH_3-COOH]} = K_d$$

K_d = constanta de disocire, de aciditate sau de ionizare a acidului acetic.

Valoarea acestei constante este mică fiind de ordinul $1,8*10^{-5}$.

Spre deosebire de α, constanta de disociere K_d nu variază cu diluția. Relația dintre α și K_d a fost stabilită de Ostwald sub numele de **legea de diluție**.

$$K_d = \frac{\alpha^2*c}{(1-\alpha)} \quad \text{sau} \quad K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)*V}$$

unde 1/V = c în care c este concentrația inițială a electrolitului (moli/litru).

Întrucât $(1 - \alpha) \cong 1$, atunci $K_d = \alpha^2*c$ de unde:

$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}$, încă un mod de a determina pe alfa.

Să urmărim în continuare determinarea conductibilității soluțiilor de electroliți.

Pentru demonstrarea practică se pregătesc următoarele soluții: de zahăr, alcool, uree, acid acetic, HCl, NaOH, $CuSO_4$, NaCl și apă distilată.

Se alcătuiește un circuit electric în componența căruia se află un pahar Berzelius (ca celulă de electroliză) în care se pune pe rând soluția uneia din substanțele menționate și doi electrozi de cărbune (de la o baterie de buzunar).

În circuit se introduce un bec electric sau un galvanometru pentru a indica trecerea curentului electric [fig. 79].

Fig. 79
Conductibilitatea soluțiilor de electroliți

Trecerea curentului prin soluția de electrolit se mai constată și prin depunerea unui strat subțire de metal (în cazul $CuSO_4$) sau prin formarea unor bule de gaz (în cazul HCl). Schimbând substanțele din pahar se constată că prin apă distilată, prin soluția de zahăr, uree și alcool nu trece curentul electric fiind vorba de neelectroliți.

Determinarea conductibilității electrice a topiturilor de electroliți

Pentru demonstrarea practică a conductibilității topiturilor de electroliți ne folosim de un circuit electric asemănător cu cel precedent numai că în loc de pahar Berzelius folosit ca celulă de electroliză se folosește un creuzet de porțelan sau o capsulă. Se pune în creuzetul respectiv KNO_3 solid după care se introduc 2 electrozi de cărbune legați la o sursă de curent [fig. 80].

În acest caz se observă că becul nu se aprinde, ceea ce dovedește că sarea solidă de KNO_3 (ca toate sărurile în general) nu conduc curentul electric. Se încălzește apoi creuzetul până la topirea azotatului de potasiu. Închizând circuitul se observă că becul se aprinde, dovedind conductibilitatea electroliților în stare topită.

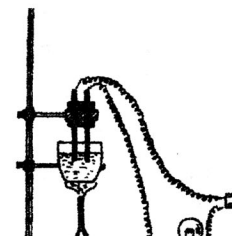


Fig. 80
Conductibilitatea electrică a topiturilor de electroliți

Explicația: în stare solidă ionii sunt bine fixați în rețeaua cristalină a sării, pe când în topitură, datorită energiei termice date, ionii se desprind (rețeaua cristalină se distruge) și devin mobili, permițând trecerea curentului electric.

PROPRIETĂȚILE IONILOR DIN SOLUȚIILE DE ELECTROLIȚI

8.1. Culoarea ionilor în soluții

Așa cum am mai arătat, în urma dizolvării unui electrolit nu se formează ioni liberi separați, ci asociații între ionii electrolitului și moleculele apei. Acest fenomen se numește **hidratare**, iar ionul legat de o anumită cantitate de molecule de apă, care formează un fel de înveliș apos în jurul lui, se numește **ion hidratat**.

Combinațiile de adiție dintre o substanță dizolvată și dizolvant se numesc ***solvați****, iar fenomenul se numește fenomen de* ***solvatare****.*

Prin urmare hidratarea este un caz special de solvatare. Numărul moleculelor de apă fixată prin hidratare de către ioni este diferit; el este cu atât mai mare cu cât raza ionului este mai mică și sarcina lui este mai mare. Întrucât de cele mai multe ori nu se cunoaște numărul moleculelor de apă legate de

un ion, adică gradul de hidratare al ionilor, în scriere se obișnuiește să se noteze numai ionii simpli.

Să preparăm în câteva eprubete următoarele soluții de $NaCl$, $CuSO_4$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $MnCl_2$, $KMnO_4$, K_2CrO_4 și $K_2Cr_2O_7$ și vom constata că:

a) Dacă nici unul din ioni nu este colorat, soluția este incoloră; de exemplu în soluția de NaCl se găsesc ioni incolori de Na^+ și Cl^-.

b) Dacă cationul este colorat (ca urmare a fenomenului de hidratare), soluția va avea culoarea cationului; sulfatul de cupru în soluție ca și în stare cristalină are culoarea albastră deoarece ionul Cu^{2+} este hidratat cu 4 molecule de apă $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ în timp ce ionul SO_4^{2-} este incolor.

Același lucru se observă și în cazul sărurilor de cobalt care sunt de culoare roșie (în stare cristalină și în soluție) deoarece ionil de cobalt (Co^{2+}) este hidratat cu 6 molecule de apă $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ în timp ce ionul de Cl^- este incolor. Sărurile de nichel sunt de culoare verde atât în stare cristalină cât și în soluție; ionul de Ni^{2+} est e hidratat și el cu 6 molecule de apă $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

În cadrul acestei experiențe mai observăm că pentru același element, culoarea depinde de valența cationului:

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

În stare solidă *galben* *incolor*
galben

$$FeSO_4 \rightleftarrows Fe^{2+} + SO_4^{2-}$$

În stare solidă *verde* *incolor*
verde

c) Dacă anionul este colorat, soluția are culoarea anionului. De exemplu:

$$KMnO_4 \rightleftarrows K^+ + MnO_4^-$$

În stare solidă *incolor* *violet*
violet

$K_2CrO_4 \rightleftarrows 2K^+ + CrO_4^{2-}$
În stare solidă *incolor galben*
galben

$K_2Cr_2O_7 \rightleftarrows 2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$
În stare solidă *incolor portocaliu*
portocaliu

d) Dacă ambii ioni sunt colorați culoarea soluției rezultă din compunerea celor doi ioni. De exemplu:

$CuCr_2O_7 \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + Cu^{2+}$
În stare solidă *portocaliu albastru*
verde

Mai observăm că în cadrul acestor experiențe există o diferență de culoare pentru același element, dacă el constituie cationul sau dacă intră în componența anionului:

$KMnO_4 \rightleftarrows K^+ + MnO_4^-$
violet *incolor* *violet*

$MnCl_2 \rightleftarrows Mn^{2+} + Cl^-$
roz *roz* *incolor*

8.2. Deplasarea ionilor prin soluția de electroliți

Se pune într-un tub în formă de U soluția caldă de $CuSO_4$ la care s-a adăugat puțin agar-agar (compus organic în stare coloidală obținut din alge marine), care prin răcire formează un gel. Se toarnă apoi deasupra, în ambele ramuri ale tubului, o soluție incoloră de $NaNO_3$, la care s-a adăugat de asemenea agar-agar [fig. 81].

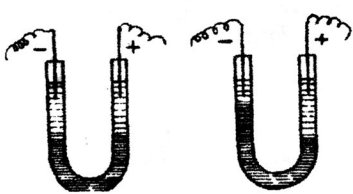


Fig. 81

Deplasarea ionilor înainte de a face legătura cu sursa de curent (a) și după ce s-a făcut legătura cu sursa de curent (b)

Se face legătura cu sursa de curent și se observă că nivelul de soluție albastră și cea incoloră se ridică în ramura de la catod și coboară la anod. Deci ionii de Cu^{2+} se îndreaptă spre catod.

Pentru determinarea mobilității ionilor mai putem recurge și la următorul mod de lucru: se utilizează pentru aceasta un vas de electroliză de forma prezentată în [fig. 82].

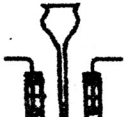


Fig. 82

Vas de electroliză

Prin pâlnia celulei se introduce o soluție de azotat de potasiu și apoi o soluție 0,01 m de permanganat de potasiu, încet, încât cele două soluții să fie separate prin suprafețe de separație nete.

Aparatul trebuie introdus într-un termostat pentru ca temperatura să se mențină în permanență la 18°C . Se face legătura cu o sursă de curent și se lasă să treacă curentul un

timp t (în secunde) (15"). Se măsoară denivelarea în cm (a) și se calculează U_{MnO_4} - cu formula:

$$U_a = \frac{a_{cm} * V}{2 * t_{sec} * d}$$

unde:

d = distanța între electrozi luată în cm;

V = tensiunea în volți.

Mobilitatea ionului K^+ se calculează cu formula:

$$U_k = \frac{1 - n_a}{n_a} * U_a$$

Pentru soluția 0,01 m de permanganat de potasiu, n_a este 0,453. Determinarea se repetă și se ia valoarea medie pentru $U_{MnO_4^-}$.

Dar să urmărim și experiența următoare.

Se îmbibă o hârtie de filtru cu soluție de Na_2SO_4 și fenolftaleină și se așează pe o placă de sticlă [fig. 83].

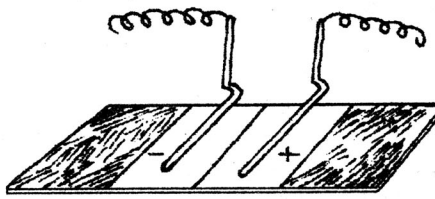


Fig. 83

Deplasarea ionilor sub influența curentului electric

Se pune apoi pe sticla respectivă un fir de ață umezit în NaOH. Se aplică pe hârtia îmbibată la distanțe egale de firul de ață, doi electrozi legați la o sursă de curent electric. Se observă o colorație roșie care se deplasează spre anod (+), datorită migrării ionilor HO^-, proveniți din soluția de NaOH cu care este îmbibat firul.

8.3. Dependența conductibilității de concentrația electrolitului

Se introduce într-un pahar Berzelius acid acetic glacial și doi electrozi de cărbune legați la sursa de curent electric circuit în care se află și un bec electric. Se închide circuitul și se constată că becul nu se aprinde. Se adaugă treptat apă și se amestecă soluția pentru omogenizare. Se constată că becul se aprinde și lumina devine cu atât mai intensă, cu cât soluția este mai diluată, atingând un maxim pentru o concentrație de $28 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Prin urmare, conductibilitatea electrică depinde de concentrația soluției de electrolit, adică de numărul ionilor din soluție.

8.4. Dependența conductibilității de natura electrolitului

Se prepară două soluții 1 n de H_2SO_4 și CH_3 - COOH. Se pune în paharul Berzelius menționat mai sus soluția 1 n de H_2SO_4 și se constată că becul luminează puternic. Se înlocuiește soluția de H_2SO_4 cu CH_3 - COOH 1 normal și se constată că becul luminează slab.

Explicația este că H_2SO_4 este un electrolit tare, iar CH_3 - COOH este un electrolit slab. Numărul de ioni din soluția lor la aceeași concentrație depinde de natura electroliților, electroliții tari sunt practic total disociați.

8.5. Tipuri de reacții în soluțiile de electroliți

În soluțiile de electroliți pot avea loc atât reacții de tip simple (ionice) cât și reacții redox (cu schimb de electroni) și anume:

8.5.1. Reacții cu formare de precipitate sunt folosite frecvent în analiza chimică calitativă și cantitativă pentru

identificarea și dozarea diferiților ioni precum și separarea lor din amestec.

Într-o eprubetă se pun câțiva ml $BaCl_2$ peste care se adaugă câțiva ml Na_2SO_4 sau H_2SO_4. Se observă imediat (instantaneu) un precipitat alb de $BaSO_4$ care se depune.

$$(2Na^+ + SO_4^{2-}) + (Ba^{2+} + 2Cl^-) \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2(Na^+ + Cl^-)$$

Tot așa se realizează și reacția dintre $AgNO_3$ n/10 cu HCl 2 n, care duce la formarea unui precipitat alb brânzos, ușor solubil în NH_4OH, NaCN sau $Na_2S_2O_3$.

$$(Ag^+ + NO_3^-) + (H^+ + Cl^-) \rightarrow AgCl\downarrow + (H^+ + NO_3^-)$$

Uneori putem obține și precipitate colorate, specifice pentru identificarea unor cationi și anume:

$$2(Ag^+ + NO_3^-) + (2K^+ + CrO_4^{2-}) \rightarrow \underset{\text{roșu}}{Ag_2CrO_4} + 2(K^+ + NO_3^-)$$

$$(Pb^{2+} + 2CH_3\text{-}COO^-) + (2K^+ + CrO_4^{2-}) \rightarrow \underset{\text{galben}}{PbCrO_4\downarrow} + 2(CH_3\text{-}COO^- + K^+)$$

Este important de știut că unele săruri, cum sunt cele de Ag, Cu, Cd, Bi, Sb, As și Sn, precipită la un pH acid (în soluții acidulate cu HCl 2n), în acest caz reactivul de precipitare fiind H_2S. În schimb sărurile de Co, Ni, Fe, Zn, Al, Mn precipită numai în mediu bazic (NH_4OH + NH_4Cl) iar reactivul de precipitare fiind sulfura de amoniu $(NH_4)_2S$.

8.5.2. Reacții cu formare de combinații puțin disociate

Se știe că în soluție apoasă toate sărurile sunt practic total disociate. Sunt însă și unele excepții și anume: sărurile

mercurice din categoria halogenurilor și pseudohalogenurilor, cu toate că sunt solubile nu sunt decât foarte puțin disociate. La fel se comportă și unele săruri de cadmiu și zinc. Excepție face fluorura mercurică. Sarea oxigenată a mercurului Hg^{2+} cum este, de exemplu, azotatul mercuric este o sare puternic disociată. Dacă această sare se tratează cu KCl, NH_4SCN sau NaCN rezultă săruri mercurice foarte puțin disociate, astfel:

$$(Hg^{2+} + 2NO_3^-) + 2(K^+ + Cl^-) \rightarrow HgCl_2 + 2(K^+ + NO_3^-)$$

$$(Hg^{2+} + 2NO_3^-) + 2(NH_4^+ + SCN^-) \rightarrow Hg(SCN)_2 + 2(NH_4^+ + NO_3^-)$$

$$(Hg^{2+} + 2NO_3^-) + 2(Na^+ + CN^-) \rightarrow Hg(CN)_2 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

Dacă ionii CN^- și Hg^{2+} sunt toxici pentru om și bacterii, acțiunea toxică a cianurii mercurice asupra omului nu este vătămătoare, ea este suficientă pentru distrugerea bacteriilor. Aceste reacții menționate mai sus sunt importante în dozarea mercurului, respectiv a halogenurilor (mercurimetria). Aceste reacții sunt practic totale fiindcă un participant al reacției este scos din sistem; numărul particulelor care rezultă din reacție scade, ca și în cazul reacțiilor cu formare de precipitate.

Tot în categoria reacțiilor cu formare de combinații disociate mai putem adăuga și reacțiile de neutralizare dintre un acid și o bază care duc la o sare totală disociată și H_2O, care este o combinație foarte puțin disociată:

$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \rightarrow (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

Din acest exemplu se poate vedea că reacția de neutralizare este o reacție dintre ionii OH^- ai unei baze și ionii de H^+ ai unui acid cu formarea unei combinații foarte puțin disociate - apa.

8.5.3. Reacții care au loc cu degajarea unui gaz

În aceste reacții, gazele care se formează părăsesc sistemul, producând deplasarea echilibrului de la stânga la dreapta.

Se pun într-o eprubetă câțiva ml Na_2CO_3 sau granule de marmoră ($CaCO_3$) peste care se adaugă câțiva ml de HCl. Reacția are loc cu efervescență, datorită degajării de CO_2.

Dacă la gura eprubetei punem un băț aprins, acesta se stinge datorită CO_2 care nu întreține arderea.

$$(2Na^+ + CO_3^{2-}) + 2(H^+ + Cl^-) \rightarrow 2(Na^+ + Cl^-) + H_2CO_3 \begin{cases} \nearrow CO_2 \\ \searrow H_2O \end{cases}$$

sau

$$CaCO_3 + 2(H^+ + Cl^-) \rightarrow (Ca^{2+} + 2Cl^-) + H_2CO_3 \begin{cases} \nearrow CO_2 \\ \searrow H_2O \end{cases}$$

Tot așa dacă într-o eprubetă punem câțiva ml soluție de clorură de amoniu peste care adăugăm câțiva ml NaOH și încălzim puțin, vom simți miros de amoniac

$$(NH_4^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \rightarrow NH_3\uparrow + (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

Acest gaz se mai pune în evidență punând la gura eprubetei o hârtie de filtru îmbibată în azotat mercuros, când se obține o pată neagră fiind vorba de o reacție de dismutație, cu formare de mercur elementar.

O reacție cu degajare de gaz mai putem realiza și în cazul reacției dintre un metal activ (Zn) cu HCl când rezultă H_2.

8.5.4. Reacții cu formare de complecși

Preparăm mai întâi în două eprubete $Cu(OH)_2$ din $CuSO_4$ și NaOH respectiv AgCl din $AgNO_3$ și HCl.

$$(Cu^{2+} + SO_4^{2-}) + 2(Na^+ + OH^-) \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + (2Na^+ + SO_4^{2-})$$

respectiv:

$$(Ag^+ + NO_3^-) + (H^+ + Cl^-) \rightarrow AgCl\downarrow + (H^+ + NO_3^-)$$

Se pune peste precipitatul albastru de $Cu(OH)_2$ hidroxid de amoniu până la dizolvarea completă. În acest caz se formează un complex albastru intens numit hidroxid-tetraamino-cupric, capabil să dizolve celuloza punând în mod curent Cuproxam sau reactiv Schweizer.

a) $Cu(OH)_2 + 4(NH_4^+ + OH^-) \rightarrow \{[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-\} + 4H_2O$

Precipitatul de AgCl se împarte în trei eprubete și se fac următoarele reacții:

$AgCl + 2(NH_4^+ + OH^-) \rightarrow \{[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-\} + 2H_2O$

clorură diamino-argentică

b) $AgCl + 2(K^+ + CN^-) \rightarrow \{[Ag(CN)_2]^- + K^+\} + (K^+ + Cl^-)$

diciano-argentat de potasiu

c) $AgCl + 2(2Na^+ + S_2O_3^{2-}) \rightarrow \{[Ag^+(S_2O_3)_2]^{3-} + 3Na^+\} + (Na^+ + Cl^-)$

ditiosulfato-argentat de sodiu

Acest tip de reacții se pot exemplifica în cele mai diferite moduri și aceasta pentru că numărul reacțiilor cu formare de complecși în soluție apoasă este infinit de mare, numărul lor fiind în continuă creștere.

8.5.5. Reacții redox (reacții de oxido-reducere sau cu schimb de electroni)

Reacțiile de oxido-reducere sunt acele reacții în care unul din reactanți cedează electroni (deci se oxidează) iar celălalt reactant acceptă electroni (deci se reduce).

Prin urmare, într-o reacție redox participă două substanțe (două specii chimice): **reducătorul** și **oxidantul**. Deoarece electronii nu pot exista liber, numărul de electroni

cedați de reducător trebuie să fie egal cu numărul de electroni primiți (acceptați) de oxidant. Din acest motiv niciodată nu poate să existe numai o reacție de oxidare sau numai de reducere, întotdeauna reacțiile fiind de oxido-reducere .

În general cele două feluri de reacții (oxidarea și reducerea) se pot formula astfel:

sistem redox

$A^{m+} + ne^- \rightleftarrows A^{(m-n)+}$ scade starea de oxidare a ionului A^{m+}
oxidantul

$B^{p+} - ne^- \rightleftarrows B^{(p+n)+}$ crește starea de oxidare a ionului B^{p+}
reducător

Prin asocierea celor două reacții se obține reacția generală de oxido-reducere:

$$A^{m+} + B^{p+} \rightleftarrows A^{(m-n)+} + B^{(p+n)+}$$
ox.1 red.2 red.1 ox.2

Aplicând legea acțiunii maselor deoarece reacțiile redox sunt reversibile vom avea:

$$K = \frac{[A^{(m-n)+}]*[B^{(p+n)+}]}{[A^{m+}]*[B^{p+}]} \quad \text{sau} \quad K = \frac{[red_1]*[ox_2]}{[ox_1]*[red_2]}$$

Să urmărim în continuare câteva tipuri de reacții redox și modul de stabilire al coeficienților.

a) Într-o eprubetă se pun câțiva ml soluție $KMnO_4$ acidulată cu H_2SO_4 conc. peste care se adaugă treptat câțiva ml dintr-o soluție proaspătă de sulfat feros. Se constată că soluția violetă de $KMnO_4$ se decolorează datorită unei reacții redox.

$$10FeSO_4 + 8H_2SO_4 + 2KNnO_4 \rightarrow \underset{violet}{2MnSO_4} + 5Fe_2(SO_4)_3 + \underset{incolor}{} + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Se alcătuiește sistemul redox în vederea stabilirii coeficienților.

$$2Fe^{2+} \xrightarrow{-2e^-} 2Fe^{3+} \quad | \; 5$$

$$Mn^{7+} \xrightarrow{+5e^-} Mn^{2+} \quad | \; 2$$

Acesta este sistemul redox în care oxidantul este permanganatul care se reduce prin acceptarea de electroni iar $FeSO_4$ este reducătorul care se oxidează pierzând electroni.

b) Într-o altă eprubetă se pun câțiva ml soluție $KMnO_4$ acidulată cu H_2SO_4 conc. peste care se adaugă treptat câțiva ml acid oxalic sau acid sulfuros.

Se constată și în aceste cazuri decolorarea soluției violete de permanganat, fiind vorba de două reacții redox.

$$5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 + 2KMnO_4 \rightarrow \underset{violet}{2MnSO_4} + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O \underset{incolor}{}$$

Se alcătuiește sistemul redox:

$$Mn^{7+} \xrightarrow{+5e^-} Mn^{2+} \quad | \; 2$$

$$C_2O_4^{2-} \xrightarrow{-2e^-} 2CO_2^{\circ} \quad | \; 5$$

Acesta este sistemul redox în care oxidantul este permanganatul care se reduce iar acidul oxalic este reducătorul pentru că se oxidează la CO_2° și apă.

$$\underset{\text{violet}}{5H_2SO_3 + 2KMnO_4} + 3H_2SO_4 \rightarrow 5H_2SO_4 + \underset{\text{incolor}}{2MnSO_4} + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$S^{4+} \xrightarrow{-2e^-} S^{6+} \quad | \quad 5$$

$$Mn^{7+} \xrightarrow{+5e^-} Mn^{2+} \quad | \quad 2$$

Acesta este sistemul redox în care oxidantul este $KMnO_4$ care se reduce prin acceptare de electroni, iar acidul sulfuros este reducătorul care se oxidează pierzând electroni.

c) În mediu de H_2SO_4, bicromatul de potasiu ($K_2Cr_2O_7$) este și el un oxidant. El oxidează iodurile alcaline la iod elementar, el reducându-se la crom trivalent.

Într-o eprubetă se pun câțiva ml soluție $K_2Cr_2O_7$ acidulată cu acid sulfuric după care se adaugă câțiva ml soluție KI. Se observă imediat apariția iodului elementar de culoare brună. Reacția redox în acest caz este următoarea:

$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6KI \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

Stabilim sistemul redox:

$$2Cr^{6+} \xrightarrow{+6e^-} 2Cr^{3+} \quad | \quad 2 \quad | \quad 1$$

$$2I^- \xrightarrow{-2e^-} I_2^{\circ} \quad | \quad 6 \quad | \quad 3$$

8.5.6. Reacții de dismutație (disproporționare)

Sunt tot reacții cu schimb de electroni în care un element se oxidează iar celălalt din aceeași moleculă se reduce. Schema generală a unei reacții de dismutație (auto - oxido - reducere sau de disproporționare) este următoarea:

$$2A^{m+} \rightleftarrows A^{(m+n)+} + A^{(m-n)+}$$

Ca exemplu de reacții de acest fel amintim reacția Cl_2 sau NO_2 cu apa.

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$$

$$Cl^\circ \xrightarrow{+1e^-} Cl^-$$

$$Cl^\circ \xrightarrow{-1e^-} Cl^+$$

$$2NO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + HNO_3$$

$$2 \left| \begin{array}{l} N^{4+} \xrightarrow{+1e^-} N^{3+} \\ N^{4+} \xrightarrow{-1e^-} N^{5+} \end{array} \right.$$

Alte exemple le dau sărurile mercuroase, cuproase, auroase unde ionul din treapta inferioară se auto - oxido - reduce la treapta superioară, mai stabilă, și la metalul elementar:

$$Hg_2^{+2} \rightleftarrows Hg^{+2} + Hg^\circ$$

$$2Cu^+Cl^- \rightleftarrows Cu^{2+}Cl_2 + Cu^\circ$$

$$3Au^+ \rightleftarrows Au^{3+} + 2Au$$

O reacție de dismutație mai întâlnim și la manganați (reacția preliminară de identificare a manganului Mn^{+2} pe capacul de creuzet).

$$\underset{\textit{incolor}}{Mn^{+2}SO_4} + 2Na_2CO_3 + 2KN^{5+}O_3 \xrightarrow{t^0} \underset{\textit{topitură verde de manganat}}{Na_2Mn^{6+}O_4} + 2KN^{3+}O_2 + 2CO_2 +$$

$$+ Na_2SO_4$$

$Mn^{2+} \xrightarrow{-4e^-} Mn^{6+}$ | 2 | 1

$N^{5+} \xrightarrow{+2e^-} N^{3+}$ | 4 | 2

$$3Na_2Mn^{6+}O_4 + 4CH_3COOH \rightarrow 2NaMn^{7+}O_4 + 4CH_3\text{-}COONa + 2H_2O + Mn^{4+}O_2$$

verde *violet* *brun*

$3Mn^{6+} \rightarrow 2Mn^{7+} + Mn^{4+}$ | 3 | $Mn^{6+} \xrightarrow{-1e^-} Mn^{7+}$; $Mn^{6+} \xrightarrow{+2e^-} Mn^{4+}$

Un caz interesant de reacție de dismutație îl constituie descompunerea hidrogenului arseniat și a hidrogenului stibiat, reacție în care electronii se schimbă între atomi diferiți dar care fac parte din aceeași moleculă:

$$2H_3As \xrightarrow{t^0} 3H_2 + 2As$$

$$2H_3Sb \xrightarrow{t^0} 3H_2 + 2Sb$$

Pentru a evidenția această reacție se face mai întâi reducerea compușilor de arsen și stibiu cu [H] la AsH_3 și respectiv SbH_3.

Trecând AsH_3 și SbH_3 printr-un tub de sticlă încălzit la un bec de gaz se depune oglinda de arsen și de stibiu. Prima este solubilă în hipoclorit iar cea de a doua nu este solubilă. Este vorba de reacția Marsh-Liebig.

8.5.7. Reacții induse (paralele)

Sunt acele reacții unde timpul de stabilire al echilibrului este influențat (modificat) din cauza altei reacții ce decurge cu viteză mare și paralel cu prima reacție.

Se pun într-o eprubetă câțiva ml soluție de acid oxalic (0,1 n) care se acidulează cu acid sulfuric 10%. Adăugăm 2 - 3 picături de $KMnO_4$ (0,1 n) și constatăm că soluția violetă a acesteia nu se decolorează la rece decât după câteva minute. Dacă încălzim ușor eprubeta sau adăugăm un ml sulfat de magneziu, soluția de permanganat se decolorează foarte repede.

Continuând adăugarea de $KMnO_4$ constatăm că acesta continuă să se decoloreze rapid până când la echivalență ultima picătură de $KMnO_4$ adăugată nu se mai decolorează. Prin urmare reacția dintre $H_2C_2O_4$ și $KMnO_4$ este indusă de reacția dintre $Mn^{7+} + 4Mn^{2+} \rightarrow 5Mn^{3+}$ care nu poate avea loc de la început fiindcă în soluție nu există ioni de Mn^{2+}.

La rândul lui Mn^{3+} oxidează acidul oxalic, reducându-se la Mn^{2+}.

În rezumat reacția $H_2C_2O_2$ cu $KMnO_4$ se prezintă astfel:

$$Mn^{7+} + H_2C_2O_4 \rightarrow (-) \qquad A + C \rightarrow (-)$$

sau schematic

$$Mn^{7+} + Mn^{2+} \rightarrow (+) \qquad A + B \rightarrow (+)$$

$$Mn^{7+} + H_2C_2O_4 \rightarrow (+) \qquad A + C \rightarrow (+)$$

În care **A** (actorul) este tocmai $KMnO_4$, B (inductorul) este ionul de Mn^{2+}, iar C (acceptorul) este $H_2C_2O_2$. Prin urmare o parte a energiei de reacție dintre actor și inductor se transmite reacției dintre actor și acceptor pentru ca și aceasta să decurgă cu viteză mare.

Se mai știe că ionul de Ca^{2+} nu precipită cu ionul SO_4^{2-}; dacă în soluție se află și ioni de Ba^{2+}, precipitarea sulfatului de bariu induce și precipitarea parțială a ionului de Ca^{2+} fiind vorba de precipitare indusă. Un exemplu tipic de precipitare indusă îl constituie identificarea Bi^{3+} cu stanit alcalin, a cărui schemă se reprezintă astfel:

stanit alcalin + Pb^{2+} → (-)

stanit alcalin + Bi^{3+} → (+)

---

stanit alcalin + Pb^{2+} → (+)

$2BiCl_3 + 3[Sn(OH)_4]Na_2 + 6NaOH \rightarrow 2Bi + 3[Sn(OH)_6]Na_2 + 6NaCl$

$Pb(NO_3)_2 + [Sn(OH)_4]Na_2 + 2NaOH \rightarrow Pb + [Sn(OH)_6]Na_2 + 2NaNO_3$

Apariția precipitatului de plumb elementar redus este un indiciu al prezenței urmelor de bismut.

Analog precipitărilor induse (coprecipitări) se mai pot exemplifica și solubilizările induse. Se prepară într-o eprubetă HgS și SnS împreună, din sărurile lor cu H_2S. Adăugând peste aceste sulfuri polisulfură de amoniu odată cu solubilizarea SnS se va solubiliza și o parte din HgS care practic nu se dizolvă în polisulfură, fiind vorba de o sulfobază. Tot așa amestecul de $Cr(OH)_3$ și $Fe(OH)_3$ la tratare cu NaOH, odată cu solubilizarea hidroxidului de crom se va solubiliza și o parte din hidroxidul feric. Solubilizările induse sunt nedorite în practica analitică atunci când se urmărește separarea cationilor din amestecuri.

9. VITEZA DE REACȚIE

Prin viteza de reacție se înțelege numărul de molecule care reacționează în unitatea de timp și este proporțională cu produsul concentrațiilor reactanților.

Altfel spus, viteza de reacție se definește ca fiind scăderea concentrației reactanților în unitatea de timp, respectiv creșterea concentrației produșilor de reacție în unitatea de timp.

Într-o reacție chimică generală de formare:

$$aA + bB + cC + ... \rightarrow lL + mM + nN + ...$$

viteza de reacție, este definită de următoarea reacție:

$$V = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_L}{dt} = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c ... = K \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c ...$$

în care:

K = este constanta de viteză (viteza specifică) ce depinde de natura reactanților, temperatură și presiune;

C_A, C_B , ... sau [A], [B] etc := concentrația molară a reactanților A, B, C etc.;

a, b, c, = coeficienții stoeochiometrici ai reacției globale.

Semnul "-" (minus) ($-\frac{dC_A}{dt}$) ne arată micșorarea cu timpul a concentrației substanței A iar pentru produșii de reacție mărirea concentrației (semnul plus).

Mai precizăm că suma exponenților concentrațiilor substanțelor care intervin în ecuație poartă numele de **ordin de reacție** global **n** (a+b+c+...=n). Se mai poate vorbi și de un **ordin parțial**, raportat la unul dintre reactanți sau produși de reacție (a, b, c). Din punct de vedere al ordinului de reacție se disting reacții de ordinul I, II, III și superior.

Despre aceste tipuri de reacții se va vorbi pe larg la cursul de chimie generală.

a) Să urmărim practic influența concentrației asupra vitezei de reacție

În acest caz avem în vedere reacția dintre tiosulfatul de sodiu $Na_2S_2O_2$ și acidul sulfuric:

$$H_2SO_4 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2S_2O_3 \rightarrow \begin{cases} SO_2 \\ S \\ H_2O \end{cases}$$

Această reacție se consideră terminată (sfârșitul ei) prin apariția opalescenței (tulburelii) care se datorează separării sulfului coloidal.

S-a observat că intervalul de timp de la începutul reacției și până la apariția opalescenței depinde de concentrația reactanților și de temperatură. Pentru a urmări cei doi factori care influentează acest interval de timp este necesar să preparăm 2 soluții una de $Na_2S_2O_3$ 2 n și una de acid sulfuric 2 n precum și de 8 eprubete curate, 3 pipete și un cronometru. Se pune cu pipeta în 4 eprubete un număr de ml soluție de tiosulfat de sodiu și apă, așa cum indică tabelul de mai jos. În alte 4 eprubete se toarnă câte 6 ml soluție de acid sulfuric 2 n.

Nr. eprubetei	Volumul ml soluție		Concentrația $Na_2S_2O_3$ $\frac{a}{a+b}$	Timpul măsurat cu cronometrul t"	Viteza de reacție $V = \frac{1}{t"}$
	$Na_2S_2O_3$ (a)	H_2O (b)			
1	6	0	1		
2	4	2	2/3		
3	3	3	1/2		
4	2	4	1/3		

Se toarnă în eprubeta 1 cantitatea măsurată de H_2SO_4 2 n și se cronometrează timpul din momentul turnării până la apariția opalescenței după care se calculează viteza de reacție, ea fiind o mărime invers proporțională cu timpul găsit.

Se continuă experiența și cu toate celelalte eprubete. Valorile găsite se reprezintă grafic pe hârtie milimetrică, reprezentând pe axa abscisei concentrația de $Na_2S_2O_3$ iar pe ordonată viteza de reacție.

Scara recomandată este: concentrația minimă 3 cm, viteza maximă 8 cm.

b) Influența temperaturii asupra vitezei de reacție

Se va studia în cazul aceleiași reacții și anume: în 4 eprubete curate și numerotate se pun cu pipeta câte 4 ml soluție $Na_2S_2O_3$, iar în alte 4 eprubete câte 4 ml H_2SO_4. Toate eprubetele se introduc într-un pahar Berzelius și după 5 minute după ce s-a luat temperatura apei, se toarnă H_2SO_4 în eprubeta 1 și se cronometrează timpul până la apariția opalescenței.

Paharul cu eprubetele se încălzește cu 10°C peste temperatura inițială și se repetă experiența cu eprubeta 2. Se continuă experiența cu eprubetele 3 și 4, ridicând de fiecare dată temperatura cu 10°C. Rezultatele experiențelor se trec în tabelul de mai jos:

Nr. eprubetei	Temperatura °C	Timpul măsurat cu cronometrul t"	Viteza de reacție V = 1/t"

Rezultatele experimentale se reprezintă grafic, luând pe abscisă temperatura iar pe ordonată viteza de reacție. Se recomandă să se lucreze la scara 10°C = 2 cm, viteza maximă 8 cm. Din grafic se va vedea că viteza de reacție crește cu temperatura.

10. ECHILIBRUL CHIMIC

În chimie reacțiile chimice sunt de 2 feluri: **ireversibile** (care decurg cu un randament aproape 100%) și **reversibile** (care decurg cu un randament mai mic de 100%) de unde numele și de reacții parțiale sau de echilibru. Forma generală a unei reacții reversibile este:

$$mA + nB \rightleftarrows pC + qD;$$

$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$ (reacție ireversibilă)

$I_2 + H_2 \rightleftarrows 2HI$ (reacție reversibilă)

Viteza de reacție de la stânga la dreapta și invers sunt date de relațiile:

$V_1 = K_1 * C_A^m * C_B^n$ și respectiv: $V_2 = K_2 * C_C^p * C_D^q$

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C^p * C_D^q}{C_A^m * C_B^n}.$$

La echilibru, cele 2 viteze sunt egale: $V_1 = V_2$, adică:

$$K_1 * C_A^m * C_B^n = K_2 * C_C^p * C_D^q.$$

Făcând raportul celor 2 constante K_1 și K_2 se obține o nouă constantă K numită constantă de echilibru, care este expresia matematică a legii acțiunii maselor a lui Waage și Guldberg. Deplasarea echilibrului chimic al unei reacții parțiale a fost studiat de Le Chatelier care a observat că:

Dacă se modifică una din condițiile unui sistem aflat în echilibru, echilibrul se deplasează în așa fel încât să se diminueze atât cât este posibil modificarea.

Deplasarea echilibrului chimic sub influența concentrației

Pentru aceasta ne folosim de reacția reversibilă dintre $FeCl_3$ și KSCN.

$FeCl_3 + KSCN \rightleftarrows Fe(SCN)_3 + 3KCl$

$Fe(SCN)_3$ este o combinație solubilă de culoare roșie. Intensitatea acestei colorații depinde de concentrația unuia din

reactanți care influențează practic echilibrul într-un sens sau altul.

Se toarnă în 20 ml apă 1 - 2 picături din soluțiile saturate $FeCl_3$ și KSCN. Soluția se colorează în roșu. Se împarte această soluție în patru eprubete în cantități egale.

- În prima eprubetă se adaugă 3 - 4 picături soluție $FeCl_3$. Se va observa o intensificare a culorii.
- În a doua eprubetă se adaugă de asemenea 2 - 3 picături KSCN când de asemenea se intensifică culoarea roșie.
- În a treia eprubetă se adaugă puțină KCl, se scutură eprubeta și se observă o diminuare a coloratiei.
- Cea de a patra eprubetă se menține etalon pentru comparare.

Concluzie: dacă mărim concentrația unuia dintre reactanții aflați în echilibru, echilibrul se deplasează de la stânga la dreapta în sensul consumării compusului adăugat.

Dar echilibrul unei reacții reversibile mai poate fi modificat (deplasat în sensul dorit de la stânga la dreapta) și prin scoaterea din sistem a unuia din produșii de reacție. Este bine cunoscută reacția Vogel de identificarea Co^{2+} cu NH_4SCN, unde pentru a menține stabilitatea complexului $[Co(SCN)_4]^{2-}$ necesită o concentrație mare de reactiv (NH_4SCN). Adăugând acetonă sau alcool amilic, acești solvenți neapoși scot din sistem complexul solubil tetratiocianato - cobaltos de culoare albastră, echilibrul deplasându-se în sensul dorit.

$$CoCl_2 + 4NH_4SCN \underset{\leftarrow}{\overset{\text{acetonă}}{\rightarrow}} \underset{\textit{albastru}}{[Co(SCN)_4](NH_4)_2} + 2NH_4Cl$$

PROBLEME

1. Un precipitat proaspăt obținut cântărește 0,2342 g. După uscare masa acestuia scade la 0,1644 g.

Care a fost procentul de apă de umectare din precipitat?

Rezolvare:

0,2342 - 0,1644 = 0,0698 g apă de umectare.

$$\frac{0,0698*100}{0,2342} = 29,8\% \text{ apă.}$$

2. Să se calculeze cantitatea de precipitat uscat ce se va obține din 0,3356 g precipitat umed, ce conține 37% apă higroscopică.

Rezolvare:

$$\frac{0,3356*37}{100} = 0,1242 \text{ g apă higroscopică.}$$

0,3356 - 0,1242 = 0,2114 g precipitat uscat.

3. Se cântăresc 0,400 g clorură de bariu cristalizată.

Câte molecule de apă de cristalizare conține clorura de bariu dacă după uscări repetate la 300°C rămân 0,341 g ?

Se dau:

$A_{Ba} = 137,34;$

$A_{Cl} = 35,457$

Rezolvare:

$M_{BaCl_2} = 208,25$

$$\frac{0,400*208,25}{0,341} = 244,28$$

$$\frac{244,28-208,25}{18} = 2 \text{ molecule } H_2O.$$

4. Se cântărește o probă luată la analiză și se găsește masa de 0,600 g. După uscarea probei la 110°C masa acestia scade la 0,436 g.

Să se calculeze conținutul procentual de apă.

R. 27,333 %

5. Un precipitat umed de hidroxid de fier cântărește 0,2813 g. După uscare la 110°C cântărește 0,2650 g, iar prin calcinare se obțin 0,1980 g oxid de fier.

Să se exprime conținutul procentual în:

a) apă de umectare;

b) apă de constituție.

Se dau:

$M_{Fe(OH)_3} = 106,85$; $M_{Fe_2O_3} = 159,70$.

R. a) 6,79%; b) 23,82%

6. Procentele în apa de umectare, apa de cristalizare și apa de constituție a unei substanțe sunt următoarele: 2,00%, 5,60% și 18,25%.

Ce cantitate de apă se pierde la: a) 110°C; b) 250°C; c) 900°C, dacă proba inițială a fost de 0,3825 g?

R. a) 0,0076 g; b) 0,0214 g; c) 0,0698 g

7. La dizolvarea a 10 g clorură de amoniu NH_4Cl în 240 g apă, temperatura acesteia scade cu 3°C.

Să se determine căldura de dizolvare a NH_4Cl.

Rezolvare:

Admițând căldura specifică a soluției, din cauza concentrației sale mici, egală cu unitatea, se calculează

cantitatea de căldură absorbită (Q), ținând seama de scăderea temperaturii:

$Q = 250*3 = 750$ cal.

O moleculă gram de NH_4Cl cântărește 53,5 g. Cantitatea de căldură absorbită este proporțională cu cantitatea de NH_4Cl dizolvată.

Notând căldura de dizolvare cu **q**, se scrie proporția:

$q: 750 = 53,5:10$

de unde:

$q = 4012,5$ cal $= 4,012$ kcal.

Căldura de dizolvare a clorurii de amoniu este de -4,01 kcal.

8. La dizolvarea a 1 mol de clorură de calciu anhidră se degajă 17,4 kcal, iar la dizolvarea a 1 mol de cristalohidrat $CaCl_2*6H_2O$ se absorb 4,3 kcal.

Să se determine căldura de hidratare a $CaCl_2$.

Rezolvare:

Cantitatea de căldură degajată la dizolvarea $CaCl_2$ anhidră reprezintă suma algebrică a două efecte termice: dizolvarea și hidratarea. Deoarece dizolvarea $CaCl_2*6H_2O$ nu mai este însoțită de hidratare, sarea fiind hidratată, valoarea -4,3 kcal este chiar căldura de dizolvare a clorurii de calciu. Notând căldura de hidratare cu **x**, se poate scrie:

$17,4$ kcal $= -4,3$ kcal $+ x$

de unde:

$x = 21,7$ kcal.

9. La dizolvarea a 10 g hidroxid de sodiu în 250 g apă, temperatura crește cu 9,5°C.

Să se determine căldura de dizolvare a NaOH, admițând căldura specifică a soluției egală cu unitatea.

R. 9,88 kcal

10. La dizolvarea a 1 mol H_2SO_4 în 800 g apă temperatura s-a ridicat cu 22,9°C.

Să se determine căldura de dizolvare a acidului sulfuric, admițând căldura specifică a soluției egală cu 0,9.

R. 18,50 kcal

11. Căldura de dizolvare a azotatului de amoniu NH_4NO_3 este egală cu -6,4 kcal.

Să se calculeze cu câte grade scade temperatura la dizolvarea a 20 g NH_4NO_3 în 180 g apă, admițând căldura specifică a soluției obținute egală cu 0,9.

R. 8,88°C

12. La dizolvarea a 32 g sulfat de cupru $CuSO_4$ în 80 g apă se degajă 3,16 kcal, iar la dizolvarea a 50 g $CuSO_4 * 5H_2O$ în aceeași cantitate de apă, se absorb 0,56 kcal.

Să se calculeze căldura de hidratare a $CuSO_4$.

R. 18,6 kcal

13. Căldura de dizolvare a $Na_2SO_4 * 10H_2O$ este egală cu -18,8 kcal.

Să se afle cu câte grade scade temperatura la dizolvarea în 1000 g apă a 0,5 mol din acestă sare, admițând căldura specifică a soluției egală cu unitatea.

R. 8,08°C

14. La dizolvarea a 8 g de sulfat de cupru $CuSO_4$ în 192 g apă, temperatura se ridică cu 3,95°C. Admițând căldura specifică a soluției egală cu unitatea, să se

determine căldura de hidratare a $CuSO_4$, căldura de dizolvare a $CuSO_4 * 5H_2O$ fiind egală cu -2,8 kcal.

R. 18,6 kcal

15. La 0°C solubilitatea KOH este de 97 g, iar la 50°C este de 140 g.

Câți moli de KOH corespund la 1 mol de apă în cazul ambelor temperaturi?

Rezolvare:

$\frac{97}{56}$ = 1,7 moli KOH la 0°C;

$\frac{100}{18}$ = 5,5 moli H_2O la 0°C.

1,7 moli KOH .....5,5 moli H_2O
x 1

x = 0,3 moli KOH.

$\frac{140}{56}$ = 2,5 moli KOH la 50°C

$\frac{100}{18}$ = 5,5 moli H_2O

2,5 moli KOH.....5,5 moli H_2O
x 1

x = 0,45 moli KOH

16. Prin evaporare până la uscare, la 10°C, din 200 g soluție saturată de NaCl se obțin 52,64 g sare.

Să se calculeze solubilitatea în apă a NaCl, la temperatura de 10°C.

Rezolvare:

200 g sol.sat.NaCl - 52,64 g NaCl = 147,36 g apă.

147,36 g apă dizolvă.....52,64 g NaCl
100 g x

---

x = 35,79 g NaCl.

17. Care este cantitatea de clorură de amoniu ce trebuie adăugată la 200 g soluție NH_4Cl saturată la 20°C, pentru a obține o soluție saturată la 80°C. Solubilitatea NH_4Cl la 20°C este 37,5 g iar la 80°C este 65,5 g.

Rezolvare:

37,5 g NH_4Cl + 100 g apă = 137,5 g soluție NH_4Cl

la 20°C

137,5 g sol. NH_4Cl .....37,5 g NH_4Cl
200.....x

---

x = 54,5 g NH_4Cl.

la 80°C

65,5 + 100 =165,5 g soluție NH_4Cl

165,5 g sol. NH_4Cl .....65,5 g NH_4Cl
200 x

---

x = 131 g NH_4Cl

Deci se adaugă 131- 54,5 = 76,5 g NH_4Cl.

18. Solubilitatea unei sări la 70°C este 65 g, iar la 12°C este 15 g.

Ce cantitate de sare și apă trebuie să se ia pentru a obține 1 kg sare pură, dacă recristalizarea se face dintr-o soluție saturată la 70°C și răcită la 12°C?

Rezolvare:

65 - 15 = 50 g sare/100 g solvent.

50 g sare.....100 g solvent
1000 x

---

x = 2000 g solvent

65 g sare .....100 g solvent
x 2000

---

x = 1300 g sare.

19. Se dizolvă, prin încălzire, 320 g $NaNO_3$ în 250 g H_2O.

Câte grame de substanță se separă din soluție dacă aceasta se răcește la 20°C?

Solubilitatea la 20°C a $NaNO_3$ este 88 g.

Rezolvare:

88 g $NaNO_3$ .....100 g apă
x 250

---

x = 220 g $NaNO_3$

Prin răcirea soluției la 20°C se separă:

320 - 220 = 100 g $NaNO_3$.

20. Ce cantitate de HCl 36% și ce cantitate de $CaCO_3$ de puritate 86% sunt necesare pentru a prepara 28 g $CaCl_2 * 6H_2O$?

Rezolvare:

$CaCO_3 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow CaCl_2 * 6H_2O + CO_2$

$M_{CaCl_2 * 6H_2O} = 219$ g/mol

$M_{CaCO_3} = 100$ g/mol.

219 g $CaCl_2 * 6H_2O$ .....100 g $CaCO_3$
28 g x

---

x = 12,7 g $CaCO_3$

86 g $CaCO_3$ .....100 g $CaCO_3$ impur
12,7 g x

---

x = 14,8 g $CaCO_3$ 86%

219 g $CaCl_2 * 6H_2O$ .....2 * 36,5 g HCl g
28 g x

---

x = 9,33 g HCl

36 g HCl .....100 g soluție
9,33 g x

---

x = 26 g HCl 36%

21. Prin încălzirea a 110,2 g cristalohidrat de $MnSO_4$ se obține 60,4 g sare anhidră.

Să se stabilească formula cristalohidratului.

Rezolvări:

$M_{MNSO_4} = 151$ g/mol

110,8 - 60,4 = 50,4 g H_2O în cristalohidrat.

60,4 g sare anhidră .....50,4 g H_2O
151 g x

x = 126 g apă.

$\frac{126}{18}$ = 7 moli apă. Deci este vorba de $MnSO_4 \cdot 7H_2O$.

22. Care este formula gipsului, dacă el conține 20,93% apă?

M_{CaSO_4} = 136 g/mol

Rezolvare:

100 - 20,93 = 79,07 g sare.

79,07 g sare .....20,93 g H_2O
136.....x

x = 36 g H_2O

$\frac{36}{18}$ = 2 moli H_2O.

23. La 10°C solubilitatea $NaNO_3$ este 80,5. Câte grame din această sare se pot dizolva în 250 g apă la temperatura de 10°C? Care este masa de soluție rezultată?

Rezolvare:

100 g apă .....80,5 g $NaNO_3$
250.....x

x = 201,25 g $NaNO_3$

201,25 g $NaNO_3$ + 250 g H_2O = 251,25 g soluție rezultată.

24. În 600 g soluție NaOH 30% se adaugă apă până se formează o soluție de 1000 g NaOH.

Să se calculeze concentrația soluției rezultate.

Rezolvare:

100 g sol .....30 g NaOH
600 g sol x

x = 180 g NaOH

1000 g soluție .....180 g NaOH
100 g x

x = 18%.

25. Entalpia de formare a $MgCl_2$ anhidră este ΔH_1 = - 632 KJ/mol. Căldura de dizolvare a unui atom gram de Mg în HCl diluat (diluție infinită) este Q_2 = 453 KJ/mol.

Știind că efectul termic de formare a soluției diluate de HCl din elemente și apă este Q_3 = 163 KJ/mol să se calculeze căldura de dizolvare a $MgCl_2$ la diluție infinită.

Rezolvare:

1. $Mg(s) + Cl_2(g) \rightarrow MgCl_2 + Q_1\ (\Delta H_1)$

2. $Mg(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g) + Q_2$

3. $H_2(g) + Cl_2(g) + aq \rightarrow 2HCl(aq) + 2Q_3$

4. $MgCl_2(s) + aq \rightarrow MgCl_2(aq) + Q_d$

Prin simplificarea ecuației 1 cu 4 se obține:

5. $Mg(s) + Cl_2(g) + aq \rightarrow MgCl_2(aq) + Q_2 + 2Q_3$

Prin simplificarea ecuației 2 cu 3 se obține:

$$6.\ Mg(s) + Cl_2(g) + aq \rightarrow MgCl_2(aq) + Q_1 + Q_d$$

Din ecuațiile 5 și 6 se observă egalitatea membrului stâng.

$$Q_2 + 2Q_3 = Q_1 + Q_d$$

$$Q_d = Q_2 + 2Q_3 - Q_1 = 453 + 2*163 + (-632) = 157\ KJ/mol$$

26. Se dau efectele termice corespunzătoare reacților:

$FeS_2(s) \rightarrow FeS(s) + S(s)$ $\quad \Delta H_1 = 51,83\ KJ$

$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$ $\quad \Delta H_2 = -361,57\ KJ$

$4FeS(s) + 7O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s) + 4SO_2(g)$ $\quad \Delta H_3 = -2492,2\ KJ$

$S(s) \rightarrow S(g)$ $\quad \Delta H_4 = 65,2\ KJ$

Să se calculeze efectul termic la oxidarea unui mol de pirită.

Rezolvare:

$4FeS_2(s) \rightarrow 4FeS(s) + 4S(s) + 4\Delta H_1$
$4S(s) + 4O_2(g) \rightarrow 4SO_2(g) + 4\Delta H_2$
$4FeS(s) + 7O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s) + 4SO_2(g) + \Delta H_3$
$4S(s) \rightarrow 4S(g) + 4\Delta H_4$

$4FeS_2(s) + 11O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s) + 8SO_2(g) + \Delta H$

$\Delta H = 4\Delta H_1 + 4\Delta H_2 + 4\Delta H_4 + \Delta H_3 = -3407,38\ KJ$

Pentru un mol de pirită $\Delta H' = \Delta H/4 - 851,89\ KJ/mol$

27. Se dau următoarele ecuații termodinamice:

$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(g)$ ΔH_1=-2510 KJ

$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$ ΔH_2= - 1322KJ

$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$ ΔH_3= - 484 KJ

Să se calculeze variația de entalpie a reacției de hidrogenare a acetilenei la etenă.

Rezolvare:

$C_2H_2(g) + 5/2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + H_2O(g) + 1/2\Delta H_1$

$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(g) + 1/2\Delta H_3$

$2CO_2(g) + 2H_2O \rightarrow C_2H_4(g) + 3O_2(g) - \Delta H_2$

$C_2H_2(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_4(g) + \Delta H$

$$\Delta H = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_3}{2} - \Delta H_2 = -175 \text{ KJ/mol.}$$

28. Cunoscând valorile căldurilor standard de ardere ale acetilenei și acetaldehidei 1308 KJ/mol și respectiv 1171 KJ/mol să se calculeze variația de entalpie în reacția Kucerov.

Rezolvare:

1. $C_2H_2(g) + H_2O(g) \rightarrow CH_3CHO(g)$

2. $C_2H_2(g) + 5/2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + H_2O(g)$ +1308 KJ/mol

3. $CH_3CHO(g) + 5/2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$ +1171KJ/mol

Scăzând ecuația 3 din ecuația 2 se obține:

$C_2H_2(g) + H_2O(g) \rightarrow CH_3CHO(g) + 137$ KJ/mol

$\Delta H = - Q = - 137$ KJ/mol.

29. Știind că valorile căldurilor de ardere, în condiții standard, ale acidului oxalic la $H_2O(l)$ și $CO_2(g)$ este 252 KJ/mol, a grafitului C(s) la $CO_2(g)$ este 395 KJ/mol și a hidrogenului la $H_2O(l)$ este 286 KJ/mol, să se calculeze entalpia standard de formare a acidului oxalic.

Rezolvare:

1. $H_2C_2O_4(l) + 1/2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + H_2O(l) + 252$ KJ

2. $C(grafit) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 395$ KJ

3. $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l) + 286$ KJ

Se efectuează 2*(ec.2 + ec.3 - ec.1) și rezultă:

$$2C(grafit) + 2O_2(g) + H_2(g) \rightarrow \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 824 \text{ KJ}$$

$Q = 824$ KJ

$\Delta H^\circ_f = - Q = - 824$ KJ/mol

30. Se dizolvă 10 g clorură de potasiu în 40 g apă. Care este concentrația procentuală a soluției obținute?

Rezolvare:

100 g soluție vor conține x g substanță. Cantitatea de soluție este:

$10 + 40 = 50$ g.

50 g soluție conțin 10 g substanță
100 g soluție conțin x g substanță

$$x = \frac{100*10}{50} = 20 \text{ g.}$$

Soluția conține 20 g substanță la 100 g soluție, deci concentrația este de 20%.

31. Să se calculeze cantitatea de azotat de amoniu conținută în 50 g soluție de concentrație 25%.

Rezolvare:

100 g soluție conțin 25 g azotat de amoniu
50 g soluție conțin x g azotat de amoniu

$$x = \frac{50*25}{100} = 12{,}5 \text{ g azotat de amoniu.}$$

32. S-au dizolvat 30 cm^3 alcool amilic pur în 90 cm^3 eter etilic. Să se exprime concentrația în procente de volum.

Rezolvare:

Cantitatea totală de soluție este:

$30 + 90 = 120\ cm^3$.

În 120 cm^3 soluție se află 30 cm^3 alcool amilic
În 100 cm^3 soluție se află x cm^3 alcool amilic

$$x = \frac{100*30}{120} = 25\ cm^3$$

Soluția este de concentrație 25% vol.

33. Câți centrimetri cubi de acid sulfuric (100%) cu densitatea ρ = 1,831 g/cm³ sunt necesari pentru prepararea unui litru de soluție 10% cu densitatea ρ = 1,066 g/cm³?

Rezolvare:

$G = V \times \rho$

în care:

G = este masa soluției în grame;
V = este volumul soluției în cm³;
ρ = este densitatea soluției în g/cm³.

Masa unui litru de soluție 10% este:

$1000 * 1,066 = 1066$ g

Pentru 100 g soluție sunt necesare 10 g substanță
Pentru 1066 g soluție sunt necesare x g substanță

$$x = \frac{1066 * 10}{100} = 106,6 \text{ g acid sulfuric pur}$$

sau

$$\frac{106,6}{1,831} = 58,2 \text{ cm}^3 \text{ acid sulfuric.}$$

34. Se cere concentrația procentuală a soluției obținute prin dizolvarea a:

a) 20 g NaOH în 80 g apă R. 20%

b) 30 g HCl în 120 cm³ apă R. 20%

c) 1 mol HCl în 0,4 l apă R. 47,71%

35. Se cere concentrația soluțiilor dacă prin evaporare a:

a) 20 g soluție se obțin 4 g sare R. 20%

b) 600 g soluție se obțin 1,5 g sare R. 0,25%

c) 200 g soluție se obțin 8 g sare R. 4%

36. Ce cantitate de substanță este necesară pentru a obține:

a) 250 g soluție 3,5% R. 8,75 g

b) 50 g soluție 2,5% R. 1,25 g

c) 2 Kg soluție 10% R. 200 g.

37. Ce cantitate de substanță trebuie dizolvată în:

a) 270 g apă;

b) 900 cm^3 apă

pentru a obține o soluție 10% ?

R. a) 30 g; b) 100 g

38. Peste 200 g soluție NaOH 20% se adaugă 2 moli NaOH și 5 moli H_2O.

Se care concentrația procentuală a soluției finale.

R. 32,5%

39. Peste 400 g soluție KOH 28% se adaugă 1 mol KOH și 0,2 kmol apă.

Se cere concentrația procentuală a soluției finale.

R. 4,1%

40. Ce cantitate de substanță conțin:

a) 1000 cm^3 soluție H_2SO_4 1 m R. 98 g

b) 500 cm^3 soluție H_2SO_4 1 m R. 49 g

c) 100 cm^3 soluție H_2SO_4 1 m R. 9,8 g

41. Ce cantitate de substanță dizolvată conțin la 1 l soluție:

a) Na_2CO_3 0,75 m R. 79,5 g

b) NaOH 1,34 m R. 53,6 g

c) KSCN 8,5 m R. 824,5 g

d) HCl 0,05 m R. 1,825 g

42. Ce cantitate de substanță dizolvată conțin:

a) 200 cm^3 $HClO_4$ 0,1 m R. 2 g

b) 0,5 l $HClO_4$ 0,16 m R. 8 g

c) 5,0 l $NaNO_3$ 1,4 m R. 595 g

43. Se cere molaritatea soluțiilor care conțin:

a) 2,9 g NaOH la 300 cm^3 R. 0,24 m

b) 5,85 g NaCl la 500 cm^3 R. 0,2 m

c) 8 g $CuSO_4$ la 400 cm^3 R. 0,125 m.

44. Să se determine concentrația molară pentru o soluție de acid sulfuric 9,8%.

R. 1 m

45. **Se amestecă 400 g soluție NaOH 10% cu ρ = 1,07 g/cm^3 cu 800 cm^3 soluție NaOH 10% cu ρ = 1,07 g/cm^3 și 0,6 kg apă.**

Să se determine "c" și "m" a soluției finale.

Rezolvare:

$$m_{soluție} = 400 + 800 * 1,07 + 600 = 1856 \text{ g}$$

$$m_{NaOH} = 400 * \frac{10}{100} + 800 * 1,07 * \frac{10}{100} = 125,6 \text{ g}$$

$$c = \frac{125,6}{1856} * 100 = 6,7\%$$

$$v_{soluție} = \frac{400}{1,07} + 800 + 600 = 1774 \text{ cm}^3 \qquad m = 1,7$$

46. Ce cantitate de substanță dizolvată conțin:

a) 500 cm^3 soluție $MgSO_4$ 0,1 n R. 3 g

b) 400 cm^3 soluție $MgCl_2$ 2 n R. 3,8 g

c) 1200 cm^3 soluție $CuSO_4$ 1,2 n R. 115,2 g

47. Ce cantitate de substanță dizolvată conțin, 2,5 l soluție:

a) $Cu(NO_3)_2$ 0,5 n R. 117,5 g

b) $Al_2(SO_4)_3$ 0,2 n R. 28,5 g

c) $CdCl_2$ 0,04 n R. 9,2 g

48. Să se afle normalitatea soluției de HCOOH 88% cu ρ = 1,20 g/cm^3.

Rezolvare:

$$\frac{46}{1} * n * \frac{1000}{1000} = 1000 * 1{,}2 * \frac{88}{100} \text{ de unde } n = 23.$$

49. Să se determine titrul soluțiilor de mai jos:

a) H_2SO_4 32% cu $\rho = 1{,}235$ g/cm^3 R. 0,395

b) H_2SO_4 50% cu $\rho = 1{,}395$ g/cm^3 R. 0,697

c) H_2SO_4 69% cu $\rho = 1{,}600$ g/cm^3 R. 1,104

Rezolvare:

c) Considerăm un litru soluție:

$$T = \frac{m_{H_2SO_4}}{V_{solutie}} = \frac{1000 * 1{,}6 * \frac{69}{100}}{1000} = 1{,}104.$$

50. Să se determine titrul soluțiilor de mai jos:

a) HCl 1 n R. 0,0365

b) H_2SO_4 2 n R. 0,098

c) KOH 1,5 m R. 0,084

Rezolvare:

b) Considerăm un litru de soluție:

$$\frac{98}{2} * 2 * \frac{1000}{1000} = 98$$

deci $T = \frac{98}{1000} = 0{,}098.$

51. Să se determine valoarea fracției molare pentru fiecare component al unei soluții apoase de acid acetic 11,80%.

Rezolvare:

Se consideră 100 g soluție.
Se notează prin:
N_1 = fracția molară a dizolvantului;
N_2 = fracția molară a dizolvatului.

$$N_1 = \frac{\frac{88,20}{18}}{\frac{88,20}{18}+\frac{11,80}{60}} = 0,96;$$

$$N_2 = \frac{\frac{11,80}{60}}{\frac{88,20}{18}+\frac{11,80}{60}} = 0,04.$$

52. Titrul unei soluții de acid clorhidric este: T = 0,2280 g/cm³ iar densitatea soluției este: ρ= 1,065 g/cm³.

Să se stabilească fracția molară a substanței dizolvate.

Rezolvare:

Se notează cu N fracția molară a acidului clorhidric.

La 1000 cm³ soluție corespund 228 g acid clorhidric.

La 1000 cm³ soluție HCl masa soluției este de 1065 g.

La 100 g soluție corespund: $\frac{228*100}{1065}$ = 21,41 g HCl

$$N = \frac{\frac{21,41}{36,5}}{\frac{78,59}{18}+\frac{21,41}{36,5}} = 0,127.$$

53. 250 cm^3 dintr-o soluție 0,2 m a unui acid H_2A conțin 4,9000 g acid.

Care este echivalentul gram al acidului ?

Rezolvare:

$$\frac{1000*4,9000}{250} = 19,6000 \text{ g acid } H_2A \text{ la } 1000 \text{ cm}^3 \text{ soluție } 0,2 \text{ m}$$

$$\frac{19,6}{0,2} = 98 \text{ g (1 mol)}$$

$$\frac{98}{2} = 49 \text{ g (1 echivalent-gram).}$$

54. Se dau 300 cm^3 soluție de hidroxid de potasiu 17,50% (ρ = 1,16 g/cm^3).

a) Câți cm^3 de apă distilată trebuie să se adauge la acestă soluție pentru a obține o soluție 9% (ρ= 1,09 g/cm^3)?

b) Care este volumul soluției obținute?

Se consideră ρ_{H_2O} = 1g/cm^3.

Rezolvare:

a) 17,50 → 9

9

0 → 8,5

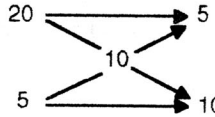
$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{9}{1,16} = 7,76 \text{ cm}^3$$

$$\frac{300*8,50}{7,76} = 328,61 \text{ cm}^3 \text{ } H_2O$$

b) $V_{soluție} = 300 + 328,61 = 628,61 \text{ cm}^3$

55. În ce raport (părți masă) trebuie să se amestece o soluție de hidroxid de sodiu 20% cu o soluție de hidroxid de sodiu 5% pentru a obține o soluție 10% ?

Rezolvare:



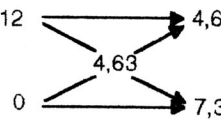
5 g soluție 20% cu 10 g soluție 5%.

$\frac{5}{10} = \frac{1}{2}$ (părți de masă).

56. Câți cm^3 de apă și câți cm^3 de soluție de acid sulfuric 12 n se folosesc pentru a se obține 500 cm^3 soluție 20% (ρ = 1,139 g/cm^3) ?

Se dă: $M_{H_2SO_4}$ = 98 g/mol.

Rezolvare:



$\frac{20*1000*1,139}{100*49} = 4,63$ n;

$\frac{4,63*500}{12} = 193\ cm^3$; 307 cm^3 H_2O.

57. Să se calculeze câte grame de carbonat de sodiu sunt în 9,40 l soluție $2*0^{-1}$ n?

Se dă: $M_{Na_2CO_3}$ = 106 g/mol.

R. 99,64 g

58. Câte miligrame ioni de clor sunt în 5 cm^3 soluție $5*10^{-1}$ n de clorură de calciu?

Se dă: $M_{CaCl_2} = 111$ g/mol.

R. 0,8875 g

59. Care este molaritatea soluției obținute prin amestecarea a 150 cm^3 soluție sulfat de magneziu $5*10^{-1}$ m cu 350 cm^3 soluție sulfat de magneziu 2 n?

R. 0,85 m

60. Titrul unei soluții de clorură de fier Fe (III) este 0,0028 g Fe(III)/cm^3. Care este normalitatea soluției în:

a) reacție cu cu ionul de staniu (II);

b) reacție cu amoniacul?

Se dă:

$A_{Fe} = 55,85$ g/atom - gram.

R. a) $1,5*10^{-1}$; b) $5*10^{-2}$

61. Normalitatea unei soluții de acid clorhidric este de 10 ori densitatea. Care este concentrația procentuală a soluției?

Se dă:

$M_{HCl} = 36,457$ g/mol.

R. 36,46%

62. Câți moli de apă se găsesc în 126 cm^3 apă? Câte molecule de apă se găsesc în același volum?

Se dă $\rho_{H_2O} = 1 g/cm^3$.

R. 7; $4,216*10^{24}$

63. Se dizolvă 9,125 g acid clorhidric și 10 g hidroxid de sodiu în 200 cm^3 soluție.

a) Care este raportul concentrațiilor molare ale celor două substanțe?

b) Ce caracter are soluția?

Se dau:

M_{HCl} = 36,457 g/mol; M_{NaOH} = 40 g/mol.

R. a) 1; b) neutru

64. Câți cm^3 de soluție 2 n se pot prepara din 10 cm^3 de acid azotic cu ρ = 1,43 g/cm^3?

Se dă:

M_{HNO_3} = 63 g/mol.

R. 113,50 cm^3

65. Să se calculeze concentrația sărurilor dintr-un amestec format din volume egale de soluție de sulfat de zinc 1 n, soluție clorură de magneziu 0,5 n și soluție azotat de potasiu 0,3 n.

R. 1/3 n; 0,5/3 n; 0,3/3 n

66. Să se determine normalitatea unei soluții de amoniac care conține 24% amoniac în greutate (ρ = 0,910 g/cm^3).

R. 12,82 n.

67. Câți cm^3 dintr-o soluție de hidroxid de potasiu 5% (ρ = 1,040 g/cm^3) și câți cm^3 dintr-o soluție de hidroxid

de potasiu 30% (ρ = 1,290 g/cm^3) se amestecă pentru a se obține 600 cm^3 soluție de hidroxid de potasiu 10% (ρ = 1,110 g/cm^3).

R. 514 cm^3; 86 cm^3

68. Care este masa echivalentă a unui acid, dacă 400 cm^3 de soluție 10^{-1} n conțin 2,5200 g substanță?

R. 63

69. Să se calculeze normalitatea unei soluții obținută prin amestecarea a 300 cm^3 dintr-o soluție de acid clorhidric $1{,}2 * 0^{-1}$ n cu 200 cm^3 dintr-o soluție de acid sulfuric $5 * 10^{-2}$ m.

R. $1{,}12 * 10^{-1}$ n

70. O soluție de hidroxid de sodiu 2,75 n corespunde unei concentrații procentuale de 10%.
Care este densitatea soluției?

R. 1,10 g/cm^3

71. Care este normalitatea soluției de permanganat de potasiu dacă $T_{KMnO_4/Fe^{2+}}$ = 0,0056 g/cm^3?

R. 10^{-1} n

72. Câte grame de HCl 36% sunt necesare pentru a prepara 5 l soluție 0,2 m?
Rezolvare:

5l sol. 0,2 m HCl

$0{,}2 * \frac{36{,}5}{1}$ g HCl .....1 l soluție

x .....5 l

---

x = 36,5 g

36 g HCl .....100 g sol. HCl

36,5 g .....y

---

y = 101,38 g soluție HCl.

73. Se amestecă 200 g soluție 4,9% H_2SO_4 cu 0,5 l soluție 0,1 m H_2SO_4 și cu 200 cm^3 soluție 0,5 n H_2SO_4. Considerând densitatea soluției egală cu 1, să se determine concentrația procentuală, molară, normală și titrul soluției.

Rezolvare:

200 g sol. 4,9% H_2SO_4 $\quad \frac{200*4{,}9}{100} = 9{,}8$ g H_2SO_4 (m_d)

0,5 l sol. 0,1 m H_2SO_4

0,1 98 g H_2SO_4 .....1 l sol

x.....0,5 l

---

x = 4,9 g H_2SO_4

200 cm^3 sol. 0,5 n H_2SO_4 $\quad 0{,}5 * \frac{98}{2} * 0{,}2 = 4{,}9$ g H_2SO_4

Total H_2SO_4 : $\quad 9{,}8 + 4{,}9 + 4{,}9 = 19{,}6$ g

Total soluție H_2SO_4 : 200 + 500 + 200 = 900 g.

$$c\% = \frac{m_d}{\text{Masa soluiei}} * 100 = \frac{19{,}6}{900} * 100 = 2{,}18\%$$

$$m = \frac{m_d}{M*V_s} = \frac{19,6}{98*1} = 0,2\ m$$

$$n = \frac{m_d}{E_g*V_s} = \frac{19,6}{49*1} = 0,4\ n$$

900 cm^3 sol.....19,6 g H_2SO_4
1 cm^3 x

x = 0,0218 g H_2SO_4 g/cm^3

74. O sare cu masa moleculară 168 formează la 18°C o soluție saturată a cărei concentrație este 3,4 m. Știind că densitatea soluției este 1,22 g /cm^3, care este solubilitatea substanței și concentrația procentuală a soluției?

Rezolvare:

m = ρ*V = 1,22 g /cm^3*1000 cm^3 = 1220 g soluție ce conține 3,4*168 = 571,2 g substanță.

1220 g sol - 571,2 g substanță = 648,8 grame apă.

571,2 g substanță.....648,8 g apă
x 100

x = 88 g substanță/100 g solvent

571,2 g substanță.....1200 g soluție
y 100

y = 46,8%

75. La 400 cm^3 apă s-au adăugat 100 cm^3 H_2SO_4 de concentrație 96% și ρ = 1,84 g/cm^3. Să se determine

concentrația procentuală, molaritatea, normalitatea și titrul soluției obținute, știind că densitatea ei este 1,225 g/cm³.

Rezolvare:

100 cm³ H_2SO_4=100 cm³*1,84 g/cm³=184 g soluție H_2SO_4.

100 g sol H_2SO_4 .....96 g H_2SO_4
184 g x

x = 176,64 g H_2SO_4

184 - 176,64 = 7,36 g H_2O

$m_{H_2O\ totală}$ = 400 + 7,36 = 407,36 g

$m_{sol\ finală}$ = 407,36 + 176,64 = 584 g

584 g sol H_2SO_4 .....176,64 g H_2SO_4
100 x

x = 30,25%

$$m = \frac{176,64}{98 * \frac{584}{1,225*10^3}} = 3,78$$

$$n = \frac{176,64*1000}{\frac{98}{2} * \frac{584}{1,225*10^3}} = 7,56$$

$$\frac{584\ g}{1,225\ g/cm^3} = 476,73\ cm^3 \text{ soluție finală}$$

476,73 cm³ sol.....176,64 g H_2SO_4
1 cm³.....T

T = 0,37 g/cm³

76. O soluție ce conține 292,5 g NaOH la litru are $\rho = 1,44\ g/cm^3$.

Care este concentrația procentuala a soluției?

Rezolvare:

$m = \rho * V = 1,44\ g/cm^3 * 1000\ cm^3 = 1440$ g soluție

1440 g soluție .....292,5 g NaOH
100 x

---

x = 20,31%

77. Să se calculeze concentrația procentuală la 20°C a unei soluții saturate de $CuSO_4$ a cărei solubilitate este 20,7 g și cantitatea de apă necesară pentru obținerea prin diluare a 3000 g soluție de concentrație 2%.

Rezolvare:

20,7 g $CuSO_4$ + 100 g H_2O = 120,7 g soluție

120,7 g sol. .....20,7 g $CuSO_4$
100.....x

---

x = 17,14%

100 g sol. .....2 g $CuSO_4$
3000.....x

---

x = 60 g $CuSO_4$

120,7 g sol. .....20,7 g $CuSO_4$
x.....60 g

---

x = 349,85 g soluție 17,14%

3000 - 349,85 = 2650,15 cm^3 apă.

78. Să se calculeze contracția de volum ce are loc la obținerea a 2 l soluție H_2SO_4 80% din H_2SO_4 pur și apă.

$\rho_{H_2SO_4}$ pur = 1,84 g/cm^3

$\rho_{H_2SO_4}$ 80% = 1,73 g/cm^3

ρ_{H_2O} = 1,05 g/cm^3

Rezolvare:

2 l sol. 80% $\quad m_{sol.} = 2 \cdot 10^3\ cm^3 \cdot 1{,}73\ g/cm^3 = 3460\ g$

100 g sol. .....80 g H_2SO_4

3460 g x

---

x = 2768 g H_2SO_4 pur

$$V_{H_2SO_4} = \frac{2768\ g}{1{,}84\ g/cm^3} = 1504{,}4\ cm^3$$

$$m_{H_2O} = 3460 - 2768 = 692 \Rightarrow V = \frac{692\ g}{1{,}05\ g/cm^3} = 659\ cm^3$$

$$V_{sol.\ totală} = 1504{,}4 + 659 = 2163{,}4\ cm^3$$

Contracția de volum = 2163,4 - 2000 = 163,4 cm^3 = 0,1634 l

79. Un amestec de gaze conțin în procente de volume 24% H_2, 32% CH_4 și 44% CO_2.

Determinați masa moleculară și densitatea față de aer a amestecului.

Rezolvare:

$M_{H_2} = 2$ g/mol ; $M_{CH_4} = 16$ g/mol ; $M_{CO_2} = 44$ g/mol.

$$\overline{M} = \sum C\%_{molară} * M;$$

Pentru gaze $C\%_{de\ volume} = C\%_{molară}$.

$$\overline{M} = \frac{24}{100}*2 + \frac{32}{100}*16 + \frac{44}{100}*44 = 24,96\ g/mol$$

$$\frac{\overline{M}}{M_{aer}} = \frac{\rho_{amestec}}{\rho_{aer}} = d_{am.față\ de\ aer} = \frac{24,96}{28,9} = 0,86$$

80. Se consideră 1020 g amestec format din CO_2, H_2 și CO. Compoziția procentuală de volum a amestecului este: 25% CO_2 ; 50% CO și 25% H_2.

Să se determine:

a) volumele corespunzătoare celor trei gaze;

b) densitatea amestecului gazos în raport cu componentul cel mai ușor.

Rezolvare:

a) x = moli amestec;

Pentru gaze % volum = % molară

$n_1 = 0,25*x$ moli CO_2
$n_2 = 0,50*x$ moli CO
$n_3 = 0,25*x$ moli H_2

$$\overline{M}_{amestec} = \frac{n_1*M_{CO_2}+n_2*M_{CO}+n_3*M_{H_2}}{n_1+n_2+n_3} =$$

$$= \frac{0,25*x*44+0,5*x*28+0,25*x*2}{0,25*x+0,5*x+0,25*x} = 25,5$$

1020 g amestec $\qquad n_{amestec} = \frac{1020g}{25,5g/mol} = 40$ moli

$$40*\frac{25}{100} = 10 \text{ moli } CO_2 = 224 \text{ l } CO_2$$

$$40 * \frac{50}{100} = 20 \text{ moli CO} = 448 \text{ l CO}$$

$$40 * \frac{25}{100} = 10 \text{ moli } H_2 = 224 \text{ l } H_2$$

$$b)\ d_{\text{amestec față de } H_2} = \frac{\overline{M}}{M_{H_2}} = \frac{25,5}{2} = 12,75.$$

81. Un amestec de CO_2, H_2, CO cântărește 1140 g. Știind că cele trei gaze se găsesc în amestec într-un raport molar de 1:2:1 se cere:

a) cantitățile celor trei gaze din amestec;

b) densitatea absolută a amestecului;

c) densitatea față de aer a amestecului.

Rezolvare:

a) Notăm: x = moli CO_2 din amestec
y = moli $H_2 = 2x$
z = moli CO = x

$44 * x + 2x * 2 + 28 * x = 1140$ g

x = 15 moli CO_2
y = 30 moli H_2
z = 15 moli CO

$m_{CO_2} = 15 * 44 = 660$ g
$m_{H_2} = 30 * 2 = 60$ g
$m_{CO} = 15 * 28 = 420$ g.

$$b)\ \rho_{aer} = \frac{\overline{M}}{22,4}$$

$$\overline{M} = \frac{15*44+30*2+15*28}{15+30+15} = \frac{1140}{60} = 19 \text{ g/mol}$$

$$\rho = \frac{19}{22,4} = 0,85 \text{ g/l}$$

c) $d_{aer} = \frac{\overline{M}}{M_{aer}} = \frac{19\ g/mol}{28,9\ g/mol} = 0,66.$

82. 448 l amestec echimolecular de CO_2 și H_2, măsurați în condiții normale, se trec prin KOH. Se cere:

a) masa amestecului;

b) masa moleculară medie;

c) densitatea și densitatea față de aer a amestecului;

d) cantitatea de soluție 20% KOH necesară absorbției.

Rezolvare:

a) x = moli CO_2 = moli H_2 (amestec echimolecular).

$2x = \frac{448}{22,4}$ x = 10 moli CO_2 = 10 moli H_2.

$m_{CO_2} = n * M = 10 * 44 = 440\ g$

$m_{H_2} = 10 * 2 = 20\ g$

$m_{amestec} = 440 + 20 = 460\ g$

b) $\overline{M} = \frac{10*44+10*2}{10+10} = \frac{460}{20} = 23\ g/mol$

c) $d = \frac{\overline{M}}{22,4} = 1,03\ g/l$

$d_{aer} = \frac{\overline{M}}{M_{aer}} = \frac{23\ g/mol}{28,9\ g/mol} = 0,79$

d) $2KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$

$m_{KOH} = n * M = 20 * 56 = 1120\ g$

10 moli $CO_2 \Rightarrow$ 20 moli KOH

$m_{sol.KOH\ 20\%} = m_d * \frac{100}{C} = 5600\ g$

83. Un amestec de CH_4, C_2H_6 și C_2H_2 care se află în raport molar 2:3:4 se arde într-un recipient cu volumul de 100 l. Măsurând presiunea după ardere la temperatura de 0°C, s-a găsit egală cu 342 atm.

Determinați volumul de amestec gazos (c.n.) supus arderii, știind că arderea s-a făcut cu o cantitate stoechiometrică de aer, iar aerul conține 20% O_2.

Rezolvare:

Amestecul inițial este format din:

X moli CH_4, Y = 1,5 moli C_2H_6 și C_2H_2 = Z = 2X moli.

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

$C_2H_6 + 7/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$

$C_2H_2 + 5/2\ O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$

$N_2 \rightarrow N_2$

Cantitatea stoechiometrică în moli de O_2 este:

$$2X+7/2Y+5/2Z = 2X +3,5*1,5X +2,5*2X = 12,25X \text{ moli } O_2$$

Nr. moli N_2: 20 moli O_2.....80 moli N_2
12,25 X.....a

$$a = 49X \text{ moli } N_2$$

După ardere volumul este ecelași 100 l = V

$p_0 * V_0 = P * V$

$V_{0\ final} = 100*3,42 = 342$ l.

La 0°C apa nu e gaz. Deci amestecul gazos final este format din CO_2 și N_2.

$nN_2 = 49X$

$n_{CO_2} = X + 2Y + 2Z = 8X$

$n_{CO_2} + n_{N_2} = 57X$ moli.

$$57X = \frac{342}{22,4}$$

$X = 0,27$ moli; $Y = 0,4$ moli; $Z = 0,53$ moli.

$n_{amestec\ gazos\ supus\ arderii} = X + Y + Z = 1,2$ moli.

$V = 1,2*22,4 = 26,88$ l.

84. La cracarea integrală a pentanului se obține un amestec care conține CH_4, C_2H_6, C_3H_8 precum și alchenele corespunzătoare (nu se obține H_2).

Știind că CH_4 se află în amestecul rezultat în proporție de 20% în procente de volum, să se determine procentul de pentan (de volum) din care s-a format CH_4.

Rezolvare:

Notăm cu x moli $C_5H_{12} \rightarrow$ x moli CH_4 + x moli C_4H_6

y moli $C_5H_{12} \rightarrow$ y moli C_2H_6 + y moli C_3H_6

z moli $C_5H_{12} \rightarrow$ z moli C_3H_8 + z moli C_2H_4

Deci amestec final $2x + 2y + 2z$ $\quad 2(x + y + z)$ moli.

$20\%_{volume} = 20\%_{moli}$ CH_4 în amestecul final

100 moli amestec.....20 moli CH_4
$2(x + y + z)$.....x

$$\frac{100x}{20} = 2(x + y + z) \quad 5x = 2(x + y + z) \quad \frac{5x}{2} = x + y + z$$

Procentul de C_5H_{12}, în moli, din care s-a format CH_4:

(x+y+z) moli C_5H_{12}.....x moli C_5H_{12} transformat în CH_4
100 .....a

$$a = 100x/(x + y + z) = \frac{100X}{\frac{5x}{2}} = 40\%$$

85. Carbidul impur conține clorură de calciu, sulfură de calciu și impurități insolubile în apă. Prin tratarea cu apă în exces a 1,382 g carbid se degajă 470,4 ml gaz și rămâne un reziduu solid. Trecând gazul rezultat printr-o soluție acidă de sulfat de cupru se formează 0,096 g precipitat. Să se calculeze compoziția procentuală a carbidului.

Rezolvare:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

$$CaS + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2S$$

$$CuSO_4 + H_2S \rightarrow H_2SO_4 + CuS$$

470,4 ml gaz este format din H_2S și C_2H_2. Cu sulfatul de cupru reacționează H_2S și formează 0,096 g precipitat de CuS.

$$M_{CuS} = 96 \text{ g/mol} \quad n_{CuS} = \frac{0,096}{96} = 0,001 \text{ moli},$$

deci au reacționat 0,001 moli H_2S

$$V_{H_2S} = 0,001 * 22,4 = 0,0224 \text{ l } H_2S$$

$470,4 * 10^{-3}$ l amestec - 0,0224 l H_2S = 0,448 l C_2H_2

$M_{CaS} = 72$ g/mol

0,001 moli $H_2S \rightarrow$ 0,001 moli CaS

$m_{CaS} = 0,001*72 = 0,072$ g.

$M_{CaC_2} = 64$ g/mol

$\frac{0,448}{22,4} = 0,02$ moli $C_2H_2 \rightarrow 0,02$ moli CaC_2

$m_{CaC_2} = 0,02*64 = 1,28$ g.

1,382g carbid....1,28g CaC_2.....0,072g CaS.....0,03g impurități
100 .....x.....y.....z

---

x = 92,6% y = 5,2% z = 2,2%.

86. Un amestec gazos format din CO_2 și HCl are volumul 8,96 l (c.n.). Pentru ca raportul concentrațiilor volumelor HCl: CO_2 să devină 9:1 sunt necesari 13,44 l HCl.

Să se calculeze:

a) compoziția procentuală de volum a amestecului inițial;

b) masa calcarului cu 20% impurități care se consumă pentru obținerea CO_2 din amestecul inițial.

Rezolvare:

a) $\frac{8,96}{22,4} = 0,4$ moli amestec;

$\frac{13,44}{22,4} = 0,6$ moli HCl

Notăm: x = moli CO_2; y = moli HCl

$$\begin{cases} x+y = 0,4 \\ \frac{9}{1} = \frac{0,6+y}{x} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x = 0,1 \\ y = 0,3 \end{cases}$$

0,4 moli amestec.....0,1 moli CO_2 .....0,3 moli HCl
100 .....x.....y

---

x = 25% procente molare = 25% de volum CO_2 ;

y = 75% procente molare = 75% de volum HCl.

b) $CaCO_3 \xrightarrow{t^0} CO_2 + CaO$

0,1 moli $CO_2 \rightarrow$ 0,1 moli $CaCO_3$

$m_{CaCO_3} = 0,1 * 100 = 10$ g $CaCO_3$ pur

impurități 20% $\rightarrow$ P% = 80

$m_{CaCO_3 impur} = 10 * \frac{100}{80} = 12,5$ g $CaCO_3$ impur.

87. Într-un reactor de hidrogenare cu volumul de 72,2 dm³ se introduce C_6H_6 și H_2 în raport molar 1:10. Presiunea la începutul procesului este de 10 atm, iar la sfârșitul hidrogenării este de 8,64 atm, temperatura menținându-se constantă 127°C.

Să se calculeze:

a) compoziția molară a amestecului la sfârșitul reacției;

b) randamentul reacției de hidrogenare (se presupune că C_6H_6 și C_6H_{12} sunt în stare de vapori, iar volumul catalizatorului se neglijează).

Rezolvare:

a) Inițial 72,2 dm³:

$$V_{oi} = \frac{pVT_0}{p_0T} = \frac{10*72,2*273}{1*400} = 492,7\ l \rightarrow 22 \text{ moli}$$

În final același volum 72,2 dm^3:

$$V_{of} = \frac{8,64*72,2*273}{1*400} = 425,7\ l \rightarrow 19 \text{ moli.}$$

$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$

$C_6H_6 \rightarrow C_6H_6$ (nereacționat)

$H_2 \rightarrow H_2$ (nereacționat)

x moli C_6H_6 reacționat $\rightarrow$ 3x moli H_2 în prima reacție $\rightarrow$
$\rightarrow$ x moli C_6H_{12}

y moli H_2 nereacționat
z moli C_6H_6 nereacționat

$$\begin{cases} x + 3x + y + z = 22 \\ x + y + z = 19 \\ \dfrac{x+z}{3x+y} = \dfrac{1}{10} \end{cases} \Rightarrow x = 1;\ y = 17;\ z = 1$$

Deci compoziția molară a amestecului final este 1 mol C_6H_{12}, 17 moli H_2, 1 mol C_6H_6.

b) $\eta = \frac{x}{x+z} * 100 = \frac{1}{2} * 100 = 50\%$.

88. La 14 g N_2 s-a adăugat o cantitate de H_2, în vederea sintezei NH_3.
În urma reacției rezultă un amestec gazos ce conține 3 g H_2 nereacționat și 4,17% N_2.
Se cere:
a) volumul de H_2 introdus în proces;
b) masa de NH_3 obținută.

Rezolvare:

a) $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 14 g $N_2 \rightarrow$ 0,5 moli N_2

$H_2 \rightarrow H_2$ nereacționat 3 g $H_2 \rightarrow H_2$ 1,5 moli H_2

$N_2 \rightarrow N_2$ nereacționat

Notăm:

x = moli N_2 reacționați $\rightarrow$ 3x moli H_2 reacționați $\rightarrow$ 2x moli NH_3

y = moli H_2 nereacționat

z = moli N_2 nereacționat

100 moli amestec gazos rez.....4,17 moli N_2

(2x + y + z).....z

$$\begin{cases} 24z = 2x + y + z \\ x + z = 0,5 \\ y = 3/2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0,4 \\ y = 1,5 \\ z = 0,1 \end{cases}$$

$n_{H_2 \text{ introdus în proces}}$ $3x + y = 2,7$ moli $\rightarrow V_{H_2} = 2,7 * 22,4 = 60,48$ l.

b) $n_{NH_3 \text{ rezultat}} = 2x = 0,8$ moli $\rightarrow m_{NH_3} = 0,8 * 17 = 13,6$ g.

89. Să se calculeze gradul de disociere al unei soluții 0,5 m de CH_3COOH, știind că constanta de disociere este $1,76 * 10^{-5}$.

Rezolvare :

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

$$K = \frac{\alpha^2 * C}{1 - \alpha}$$

$$\alpha^2 + \frac{K}{C^*}\alpha - \frac{K}{C} = 0$$

$$\alpha = 5{,}92*10^{-3}$$

90. La ce concentrație a soluției unui acid HA gradul de disociere va fi 20% dacă constanta de disociere a lui este $6*10^{-5}$.

Rezolvare:

$$K = C^*\alpha^2 \qquad C = \frac{K}{\alpha^2} = \frac{6*10^{-5}}{\left(\frac{20}{100}\right)^2} = 0{,}0015 \text{ moli/l}$$

91. Într-o soluție de HF sunt cuprinși 0,3 ioni-gram de hidrogen și 1,7 molecule-gram de HF nedisociat. Să se stabilească gradul de disociere al HF în această soluție.

Rezolvare:

1 mol HF cuprinde 1 atom-gram H.

0,3 ioni-gram sunt cuprinși în 0,3 moli HF disociați.

Cantitatea totală de HF dizolvată = 1,7 moli + 0,3 moli = 2 moli.

$$\alpha = \frac{\text{nr. molecule disociate}}{\text{nr. molecule dizolvate}} = \frac{0{,}3}{2} = 0{,}15$$

92. Două plăcuțe metalice confecționate din același metal, bivalent și având aceeași masă se introduc una într-o soluție de $CuSO_4$, iar cea de a doua într-o soluție de $AgNO_3$ având același volum ca și cea de $CuSO_4$. După un timp se scot cele două plăcuțe din soluțiile respective și se cântăresc. Se constată că: masa plăcuței introdusă în $CuSO_4$ a crescut cu 0,4%, iar a celei introdusă în $AgNO_3$ a crescut cu 8% față de masa inițială. Scăderea concentrației molare a soluției de $AgNO_3$ e dublă față de scăderea concentrației molare a soluției de $CuSO_4$.

Se cere:

a) Ecuațiile reacțiilor chimice ale proceselor ce au avut loc;

b) Masa atomică și echivalentul chimic al metalului din care sunt confecționate plăcuțele.

Rezolvare:

a) $Me \xrightarrow{-2e^-} Me^{2+}$ $\qquad$ $Me \xrightarrow{-2e^-} Me^{2+}$

$Cu^{2+} \xrightarrow{+2e^-} Cu$ $\qquad$ $2Ag^+ \xrightarrow{+2e^-} 2Ag$

b) Dacă masa plăcuțelor crește înseamnă că pe ele s-a depus Cu și respectiv Ag. Deci metalul are un potențial de reducere mai negativ decât Ag și Cu, deci el se găsește înaintea Ag și Cu în seria activității metalelor.

Notăm :

m = masa inițială a plăcuțelor;

m_1 = masa finală a plăcuței introduse în $CuSO_4$;

m_2 = masa finală a plăcuței introduse în $AgNO_3$.

$m_1 = m - nA + nA_{Cu} = m + n(64 - A)$

$m_2 = m - nA + 2nA_{Ag} = m + n(216 - A)$

$m_1 - m = \frac{0,4}{100}m \quad \Rightarrow m + n(64 - A) - m = 0,004\ m$

$m_2 - m = \frac{8}{100}m \quad \Rightarrow m + n(216 - A) - m = 0,08\ m$

$\frac{64 - A}{216 - A} = \frac{0,004}{0,08} \quad \Rightarrow A = 56 \quad \Rightarrow Fe$

93. Într-un litru de soluție 0,1 n $CuSO_4$ se cufundă o plăcuță de Zn. După un timp, plăcuța se scoate din soluție și se constată că masa sa a scăzut cu 45 mg.

Se cere:

a) masa de metal depusă pe plăcuță și normalitatea soluției de $CuSO_4$ în momentul scoaterii plăcuței;

b) reprezentați celula galvanică care are la bază reacțiile dintre plăcuță și soluție.

Rezolvare:

a) Deoarece Zn are potențial de reducere mai negativ decât Cu, are loc reacția:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

Notăm x = numărul de moli de Zn trecuți în soluție, deci și de Cu depus.

$65x - 63,5x = 0,045 \Rightarrow x = 0,03$ moli

$A_{Cu} = 63,5$; $A_{Zn} = 65$

$m_{Cu} = 0,03 * 63,5 = 1,905$ g.

$E_{Cu} = 2M$

$2 * 0,03 = 0,06$ Eg de Cu s-au consumat

$0,1 - 0,06 = 0,04 Eg_{Cu^{2+}}$ normalitatea soluției 0,04 n.

b) (-) Zn | $ZnSO_4$ || $CuSO_4$ | Cu (+)

$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$ (anod)

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (catod)

94. Într-o soluție 0,1 n de $CuSO_4$ se introduce o plăcuță de Fe. După un timp masa plăcuței crește cu 0,4 g.

Se cere :

a) cantitatea de metal depusă;

b) schema celulei galvanice care funcționează;

c) considerând că randamentul de curent este 100% să se afle cantitatea de electricitate consumată pentru ca să se reducă la jumătate concentrația.

Rezolvare:

a) $Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu \Rightarrow$ se depune Cu.

$A_{Cu} = 64$; $A_{Fe} = 56$.

x = nr. moli de Cu depus = nr. moli Fe dizolvat.

$64x - 0,4 = 56x \Rightarrow x = 0,05$

$m_{Cu} = 0,05 * 64 = 3,2$ g

$m_{Fe} = 0,05 * 56 = 2,8$ g.

b) $(+)\ Cu^{2+} \xrightarrow{+2e^-} Cu$

$(-)\ Fe \xrightarrow{-2e^-} Fe^{2+}$

$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + Cu$$

$(-)\ Fe\ |\ Fe^{2+}\ ||\ Cu^{2+}\ |\ Cu\ (+)$

c) $m = \frac{A*Q}{Z*F} \qquad Q = \frac{m*F*Z}{A}$

Pentru a se reduce la jumătate concentrația:

$$m_{depusă} = \frac{3,2}{2} = 1,6 \text{ g Cu.}$$

$$Q = \frac{1,6*96500*2}{64} = 4825 \text{ C.}$$

95. Se supune electrolizei o soluție de NaCl, iar clorul rezultat e utilizat la sinteza HCl. Dacă electroliza decurge cu un randament de 80%, iar sinteza HCl cu un randament de 100% iar în urma electrolizei se obțin 56 l Cl_2 (c. n.), se cere:

a) ecuațiile reacțiilor la electroliză și la sinteza HCl;

b) masa de NaCl consumată;

c) volumul de HCl obținut.

Rezolvare:

a) $(-)\quad H_3O^+ \xrightarrow{+1e^-} H_2O + H$

$H + H \rightarrow H_2$

(+) $Cl^- \xrightarrow{-1e^-} Cl$

$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$

Rămân în soluție ioni de HO^- și $Na^+ \Rightarrow NaOH$

$2NaCl + 2H_2O \rightarrow H_2 + Cl_2 + 2NaOH$

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

b) 56 l Cl_2 reprezintă 2,5 moli $Cl_2 \Rightarrow 2*2,5 = 5$ moli NaCl (practic)

$\eta = 80\%$ $\quad 5*\frac{100}{80} = 6,25$ moli NaCl teoretic;

$M_{NaCl} = 58,5$ g/mol $\qquad m_{NaCl} = 6,25*58,5 = 365,625$ g.

c) 2,5 moli $Cl_2 \Rightarrow$ 5 moli HCl

$V_{HCl} = 5*22,4 = 112$ l.

96. Se supun electrolizei totale, în topitură, 650 kg NaCl de puritate 90%.

Se cere:

a) ecuațiile reacțiilor chimice și procesele chimice care au loc la electrozi;

b) volumul de gaz degajat la anod la 570 mm Hg și 0°C;

c) cantitatea de electricitate necesară;

d) cantitatea de Na obținută.

Rezolvare:

a) $2NaCl \rightarrow 2Na + Cl_2$

(-) $2Na^+ \xrightarrow{+2e^-} 2Na$ reducere

(+) $2Cl^- \xrightarrow{-2e^-} Cl_2$ oxidare

b) $650*\frac{90}{100} = 585$ g NaCl pur.

$\frac{585}{58,5}$ = 10 kmoli NaCl $\Rightarrow$ 5 kmoli Cl_2.

760 mm Hg ..... 1 atm
570 mm Hg x

x = 0,75 atm

$$V_{Cl_2} = \frac{5*22,4*1}{0,75} = 149,3 \text{ m}^3.$$

$$c)\ m = \frac{A*I*t}{Z*F} = \frac{A*Q}{Z*F}$$

$$Q = \frac{m*Z*F}{A} = \frac{35,5*10^3*96500}{35,5} = 96500*10^3 \text{ C}$$

d) 10 kmoli Na = 10*23 = 230 kg.

97. Trecând un curent electric timp de 4 ore prin apă acidulată se obțin 806,4 l O_2.

Se cere:

a) cantitatea de electricitate care trece prin electrolit;

b) masa de H_2 degajată la catod;

c) masa de cupru care ar putea fi rafinată cu aceeași cantitate de electricitate;

d) precizați ce raport există între cantitățile de Cu și O_2 formate prin electroliză.

Rezolvare:

a) $2\ H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

$$Q = \frac{m*Z*F}{A} \qquad \frac{806,4}{22,4} = 36 \text{ moli } O_2$$

$m_{O_2} = 36 * 32 = 1152$ g.

$$Q = \frac{1152 * 2 * 96500}{16} = 13896 * 10^3 \text{ C.}$$

b) $n_{H_2} = 36 * 2 = 72$ moli $\quad m_{H_2} = 72 * 2 = 144$ g.

c) $m_{Cu} = \frac{A * Q}{Z * F} = \frac{64 * 13896 * 10^3}{2 * 96500} = 4{,}608 * 10^3 = 4608$ g.

d) $\frac{m_{Cu}}{m_O} = \frac{E_{Cu}}{E_O} = \frac{32}{8} = 4.$

98. Utilizând electrozi de Cu se trece prin soluția de $CuSO_4$ o sarcină Q = 2F.

Se cere cantitatea de Cu depusă la catod.

Rezolvare:

$$m = \frac{A * Q}{n * F} = \frac{64 * 2F}{2 * F} = 64 \text{ g Cu.}$$

99. Prin două vase de electroliză, legate între ele, fiecare cu volumul de 10 l, umplute cu soluții de $CuSO_4$ și respectiv $AgNO_3$ se trece un curent de 134 Ah pentru depunerea totală a metalelor. Știind că volumul soluțiilor rămâne constant pe parcursul electrolizei, se cere:

a) normalitatea soluțiilor inițiale din cele două vase;

b) volumele de gaze degajate în timpul celor două electrolize la 27°C și 780 mm Hg;

c) ce cantitate de soluție 0,5 n NaOH e necesară pentru neutralizarea acizilor rămași în cele două mase după terminarea electrolizei.

R. a) 0,5 n; b) 30 l; c) 400 g.

100. Prin descompunerea termică a 12 g dintr-o substanță albă, cristalizată, se formează H_2O (lichid) și N_2O (g). Volumul de N_2O (c.n.) a fost de 3,36 l.

Se cere să se stabilească formula substanței.

Rezolvare:

$M_{N_2O} = 44$ g/mol.

$\frac{3,36}{22,4} * 44 = 6,6$ g N_2O

12 - 6,6 = 5,4 g H_2O rezultată

44 g N_2O.....28 g N_2
6,6 x

---

x = 4,2 g N_2

44 g N_2O.....16 g O
6,6 ..... y

---

y = 2,4 g O

18 g H_2O.....2 g H_2
5,4 ..... z

---

z = 0,6 g H

18 g H_2O.....16 g O
5,4 ..... y

---

y = 4,8 g O

Se determină formula brută:

N: $\frac{4,2}{14} = 0,3$ 1

O: $\frac{7,2}{16} = 0,45$ 1,5 $(N_1O_{1,5}H_2)_n$

H: $\frac{0,6}{1} = 0,6$ 2 NH_4NO_3

101. 168 g hidroxid al unui metal monovalent se tratează cu un acid al cărui raport de masă H:S:O = 1:16:24. Apa obținută se adaugă în 128 g soluție HCl 30% scăzându-i concentrația la 15,12%.

Se cere:

a) formula acidului;

b) identificarea metalului;

c) cantitatea de acid 20,5% consumat.

Rezolvare:

a) H: $\frac{1}{1} = 1$ 2

S: $\frac{16}{32} = 0,5$ 1 $\Rightarrow H_2SO_3$

O: $\frac{24}{16} = 1,5$ 3

b) $2\,MOH + H_2SO_3 \rightarrow M_2SO_3 + 2H_2O$

$128 * \frac{30}{100} = 38,4$ g HCl

128 - 38,4 = 89,6 g H_2O din soluția inițială.

15,12 g HCl.....100 g soluție
38,4 x

---

x = 254 g soluție obținută.

254 g soluție finală - 128 g soluție inițială = 126 g H_2O adăugată.

$\frac{126}{18} = 7$ moli $H_2O \Rightarrow$ 7 moli MOH $\Rightarrow n = \frac{m}{M}$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{168}{7} = 24 \text{ g/mol}$$

$$24 - 17\,(M_{OH}) = 7 \quad \Rightarrow \quad M_{Me} = 7 \quad \Rightarrow \quad Li$$

102. Un compus organic ce conține în moleculă C, N, H cu masa moleculară 107 are raportul atomic C: N = 7:1 și un conținut de 13,08% N.

Determinați formula moleculară a compusului.

Rezolvare :

$C_xH_yN_z \qquad 12x + y + 14z = 107$

$$\frac{x}{z} = \frac{7}{1} \qquad x = 7z$$

100 g compus.....13,08 g N
(12x + y + 14z).....14z

$$107z = 12x + y + 14z$$

Deci:

$12x + y + 14z = 107 \qquad z = 1$

$12x + y + 14z = 107z \quad \Rightarrow \quad x = 7$

$x = 7z \qquad\qquad y = 9$

C_7H_9N (amină)

103. Prin calcinarea unui amestec format dintr-un număr egal de moli de sulfat, azotat și carbonat al unui metal bivalent, cu valență constantă, masa amestecului se micșorează cu 45,6 g.

Știind că amestecul nu are impurități și conține 30% metal să se determine:

a) formulele celor trei săruri;

b) masele de săruri luate în lucru.

Rezolvare :

a) $MeSO_4$; $Me(NO_3)_2$; $MeCO_3$

$M_1 = A + 96$; $M_2 = A + 124$; $M_3 = A + 60$

100 g amestec.....30 g metal
(3A + 96 + 124 + 60).....3A

A = 40 Me = Ca

b) Micșorarea cu 45,6 g a amestecului se datorește gazelor: O_2 și CO_2 care sunt în număr egal de moli.

$32x + 44x = 45,6 \Rightarrow x = 0,6$ moli O_2, respectiv CO_2.
0,6 moli $Ca(NO_3)_2 \Rightarrow m = 0,6*164 = 98,4$ g $Ca(NO_3)_2$
0,6 moli $CaCO_3 \Rightarrow m = 0,6*100 = 60$ g $CaCO_3$
0,6 moli $CaSO_4 \Rightarrow m = 0,6*136 = 81,6$ g $CaSO_4$

104. O soluție apoasă de uree de densitate 1,27 g/cm³, are concentrația procentuală molară 2,8%. Care este presiunea osmotică la 40°C a acestei soluții ?

Rezolvare:

$\pi = c*R*T$ c = concentratia molară a solutiei

100 moli soluție conțin:

2,8 moli uree.....$m_{uree} = 2,8*60 = 168$ g
97,2 moli apă.....$m_{H_2O} = 97,2*18 = 1749,6$ g

Masa de soluție este deci = 168 + 1749,6 = 1917,6 g.

$$V_{sol} = \frac{m}{\rho} = \frac{1917,6}{1,27} = 1509,9 \text{ cm}^3$$

1509,9 cm^3 sol. uree.....2,8 moli uree
1000 cm^3 c

---

c = 1,854 moli/l

$\pi = 1,854 * 0,082 * 313 = 47,585$ atm.

105. O soluție apoasă de glicerină, la temperatura de 50°C, conține 17 g glicerină, la 1 litru soluție și are presiunea osmotică egală cu 3719,556 mm Hg.

Să se determine masa moleculară a glicerinei.

Rezolvare:

$$\pi = c * R * T = \frac{m}{M} * R * T$$

$$M = \frac{m * R * T}{\pi} = \frac{17 * 0,082 * 323}{\frac{3719,556}{760}} = 92 \text{ g/mol.}$$

106. Determinați presiunea osmotică, la 20°C, a unei soluții care conține 50 g perhidrol la 2,5 l.

Rezolvare:

2,5 l soluție.....50 g H_2O_2
1 litru x

---

x = 20 g/l

$$c_m = \frac{m}{M} = \frac{20}{34} = 0,59 \text{ moli/l}$$

$\pi = 0,59 * 0,082 * 293 = 14,13$ atm.

107. În celula unui osmometru se introduce o soluție apoasă de zahăr de concentrație 0,07% și densitate ρ = 1 g/cm^3.

Să se determine înălțimea la care se ridică soluția în tubul osmometrului după stabilirea echilibrului osmotic la temperatura de 21°C.

Rezolvare:

$M_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 342$ g/mol 100 g sol. = 0,1 l sol.

$$\pi = \frac{m}{M} * \frac{R*T}{V} = \frac{0,07*0,082*294}{342*0,1} = 49,3*10^{-3} \text{ atm} =$$

$$= 49,3*10^{-3}*1,013*10^{5} \text{ N/m}^2$$

$$\pi = \rho*g*h$$

$$h = \frac{\pi}{\rho*g} = \frac{49,3*10^{-3}*1,013*10^{5}}{9,8*10^{3}} = 0,5102 \text{ m} = 51 \text{ cm}.$$

108. În interiorul unui osmometru se introduce o soluție apoasă de zaharoză cu concentrația procentuală 1% iar în exterior se introduce o soluție de uree de aceeași concentrație.

Precizați dacă presiunea în osmometru scade sau crește și sensul în care circulă apa prin membrana semipermeabilă.

Rezolvare:

Cele două soluții au aceeași concentrație procentuală. $M_{CN_2H_4O} = 60$, $M_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 342$, deci concentrația molară a sol. de zaharoză este mai mică decât cea de uree.

Cum presiunea osmotică este direct proporțională cu concentrația molară rezultă că în interiorul osmometrului presiunea osmotică scade, deci apa trece din osmometru în vas.

109. La încălzirea amestecului de CO_2 și H_2 până la 850°C s-a stabilit echilibrul reacției:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O.$$

Constanta de echilibru la temperatura indicată este egală cu 1. În ce raport volumetric s-au amestecat CO_2 și H_2, dacă în momentul stabilirii echilibrului 90% din H_2 s-a transformat în apă?

Rezolvare:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

x	y	0	0	*inițial*
x - 0,9y	0,1y	0,9y	0,9y	*la echilibru*

$$K = \frac{[CO]*[H_2O]}{[CO_2]*[H_2]} = 1 = \frac{0,9^2*y^2}{(x-0,9y)*0,1y}$$

$$\Rightarrow \quad 0,9y = 0,1x$$

$$x/y = 9/1$$

110. Spre ce intervale tinde constanta de echilibru K, într-o reacție deplasată complet spre dreapta și într-una deplasată complet spre stânga?

Rezolvare:

$$K_1 = \frac{[C]*[D]}{[A]*[B]} = \frac{[C]*[D]}{0} \rightarrow \infty$$

$$K_2 = \frac{0}{[A]*[B]} = 0$$

111. Într-un sistem la echilibru se introduce un catalizator ce mărește de 10^4 ori viteza procesului de la stânga la dreapta. Cum se deplasează echilibrul?

Rezolvare:

Echilibrul nu se deplasează, deoarece catalizatorii măresc doar viteza de reacție nemodificând echilibrul.

112. Fie echilibrul chimic:

$$A + 3B \underset{\leftarrow}{\overset{t,p}{\rightarrow}} C.$$

Echilibrul e atins la temperatura t și presiunea p. Comentați influența temperaturii și presiunii asupra echilibrului dat.

Rezolvare :

$t_1 > t$ $p_1 > p$	echilibrul se deplasează spre dreapta, spre formarea compusului C.
$t_1 < t$ $p_1 < p$	echilibrul se deplasează spre stânga, cu descompunerea lui C.

113. La 600°C, constanta de echilibru a reacției:

$1/2N_2 + 3/2H_2 \underset{\leftarrow}{\rightarrow} NH_3$ este $K_p = 2{,}64 * 10^{-2}$ atm.

Să se calculeze constanta de echilibru K'_r a reacției

$N_2 + 3H_2 \underset{\leftarrow}{\rightarrow} 2NH_3$.

Rezolvare:

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} * p_{H_2}^{3/2}} = 2{,}64 * 10^{-2}\ atm^{-1}.$$

$$K'_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} * p_{H_2}^3} = (K_p)^2 = 7 * 10^{-4}\ atm^{-2}.$$

BIBLIOGRAFIE

1. Nenițescu C. D., ***Chimie generală***, Ed. Didactică și pedagogică, București, 1979.
2. Beral E. și Zapan M., ***Chimie anorganică***, București, Ed. Tehnică, 1962.
3. Beral E. și Zapan M., ***Chimie organică***, București, Ed. Tehnică, 1961.
4. Rișavi I. ș. a. , ***Chimie generală***, București, Ed. did. și ped., 1962.
5. Rișavi I. și Bărbulescu N., ***Tehnologia acidului sulfuric, a sărurilor derivate și a îngrășămintelor fosforice***, București, Ed. did. și ped., 1960
6. Glinca N. L., ***Probleme și exerciții de chimie generală***, București, Ed. Tehnică, 1959.
7. Tănase D., Podăreanu P., ***Culegere de probleme de chimie***, București, Ed. did. și ped., 1963.
8. Mărculețiu V. T. și Popescu Fl., ***Îndrumar de calcule chimice***, București, Ed. did. și ped, 1964.
9. Semișin V. I., ***Lucrări practice de chimie generală***, București, Ed. Tehnică, 1958.
10. Mironescu M., Tutoveanu A., ***Tehnica lucrărilor de laborator***, București, Ed. Tehnică, 1967.
11. Negoiu D. ș. a., ***Lucrări practice de chimie anorganică***, Univ. București, 1971.
12. Macarovici C. ș. a., ***Caiet de lucrări practice de chimie***, București, Ed. did. și ped., 1963.
13. Rișavi I. ș. a., ***Chimie și probleme de chimie***, București, Ed. Tehnică, 1965.
14. Parotă A., ***Probleme de chimie aplicată***, București, Ed. Tehnică, 1988.
15. Iușut M., ***Probleme de chimie generală și anorganică***, București, Ed. Tehnică, 1981.
16. Mărculețiu V. ș. a., ***Aplicații de calcul în chimia generală și anorganică***, Bucureș i, Ed. Tehnică, 1976.
17. Croitoru V. și Constantinescu D. A., ***Aplicații și probleme de chimie analitică***, București, Ed. Tehnică, 1979

3

AU APĂRUT

- Ion Cristian Miu — ***Câteva probleme de matematică, 1994***
- Șerban Ion Blejoiu, Ion Miu — ***Elemente de chimie tehnică, 1995***
- Ion. Gănescu, Liviu Chirigiu, Olimpia Rusu — ***Lucrări de laborator de chimie generală, 1995***

CHIMENER S.A.

ÎN CURS DE APARIȚIE

- Constantin Staicu — ***Contabilitate financiară, vol I***
- Constantin Staicu — ***Contabilitate financiară, vol II***
- Ion Gănescu, Mihaela Mureșan, Liviu Chirigiu — ***Lucrări practice de chimie anorganică (nemetale)***

I.S.B.N. 973-97018-3-3

Lei 4200